



Producción y caracterización de wolframio pulvimetalúrgico reforzado con itria.

Autor: Tania Díaz Nieto

Tutor: Miguel Ángel Monge Alcázar.



| | |
|---|-----------|
| 1.- Introducción..... | 3 |
| 2.- Objetivos..... | 9 |
| 3.- Estado de la cuestión..... | 10 |
| 3.1 Elementos objeto de estudio..... | 10 |
| 3.2 Conceptos básicos de pulvimetalurgia. HIP..... | 18 |
| 3.3 Refuerzo continuo de óxidos.ODS..... | 20 |
| 3.4 Estado actual del desarrollo del wolframio y sus aleaciones para aplicaciones estructurales-nucleares..... | 24 |
| 4.- Técnicas de preparación y análisis..... | 28 |
| 4.1 Mezclado de los polvos de partida..... | 28 |
| 4.2 Dispersión y molido mediante molino planetario de bolas..... | 29 |
| 4.3 Sinterizado mediante prensado isostático en caliente..... | 31 |
| 4.4 Metalografía..... | 32 |
| 4.5 Difracción de rayos X..... | 39 |
| 4.6 Procesado de análisis de imágenes por ordenador..... | 42 |
| 4.7 Propiedades mecánicas y tribológicas. | 43 |
| 5.- Resultados experimentales..... | 49 |
| 5.1 Composición del polvo de W y W-0,5wt Y ₂ O ₃ | 52 |
| 5.2 Caracterización microestructural..... | 56 |
| 5.2 Propiedades mecánicas y tribológicas..... | 61 |
| 6.- Conclusiones..... | 74 |
| 7.- Trabajos futuros..... | 75 |



1. Introducción

La gran crisis energética actual debida al aumento de costos de las fuentes tradicionales de energía, la inestabilidad de la producción de combustibles, el agotamiento de los recursos naturales y el cambio climático producido por la producción masiva de energía mediante combustión de combustibles basados en el carbono, a impulsado la financiación de proyectos de gran escala para la investigación y desarrollo de reactores de fusión termonucleares comerciales. La reacción de fusión es la fuente natural de energía de las estrellas, y no produce residuos radiactivos en la fusión del hidrógeno. Al contrario que los reactores de Fisión, una planta de fusión termonuclear sería absolutamente segura, ya que en caso de accidente catastrófico el único efecto sería la parada de la reacción de fusión.

El reactor de fusión es una instalación destinada a la producción de energía mediante la fusión nuclear. A pesar, de que la investigación en este campo se ha prolongado durante más de 50 años, sigue siendo un desafío tecnológico el obtener una reacción de fusión automantenida y controlada durante un tiempo prolongado.

Una de las mayores dificultades tecnológicas consiste en diseñar un sistema capaz de contener y soportar un plasma a la enorme temperatura que requiere la fusión nuclear. Aunque el plasma se suele confinar en el interior de una vasija sin contacto con las paredes materiales, los materiales de la primera pared del reactor (PFM: Plasma Facing Matirals) se encuentran expuestos a una intensa irradiación tanto de energía como de partículas. Además, la pérdida de control en el confinamiento del plasma genera el impacto de éste contra las paredes de la vasija. Este fenómeno, conocido como disrupción del plasma, desprende una enorme energía sobre el material constituyente de la pared (PFM), energía que debe ser absorbida sin daño para el reactor.

Además de controlar el plasma confinado, otro problema tecnológico es iniciar la reacción termonuclear de fusión. El inicio de la reacción de fusión requiere un gran aporte de energía. Una vez iniciada la fusión del plasma del reactor, la reacción es automantenida y altamente exotérmica.

Existen numerosas soluciones tecnológicas al problema de conseguir una reacción de fusión controlada. El confinamiento inercial y el confinamiento magnético han sido las más estudiadas.



El *confinamiento inercial* consiste en conseguir las condiciones necesarias para que se produzca la fusión nuclear dotando a las partículas del combustible de la cantidad de movimiento necesaria para que con el choque de las mismas se venza la barrera culombiana y así se pueda producir la reacción nuclear de fusión.

El método más desarrollado para el confinamiento inercial se consigue mediante el uso de varios haces de rayos láser, o bien de iones pesados acelerados, enfocados en un pequeño blanco esférico (10 miligramos) donde se encuentra el combustible de deuterio-tritio. También se utiliza el enfoque indirecto, en el que los haces láser se enfocan hacia un *holraum* de un metal muy denso que a su vez producen una gran emisión de rayos X que inciden sobre el blanco de combustible. Este último proceso es más efectivo.

Actualmente, el desarrollo del reactor mediante confinamiento inercial se está llevando a cabo en el NIF (National Ignition Facility) en Estados Unidos y en el LMJ (Laser MegaJoule) en Francia. El LMJ con la misma energía del NIF, pero 240 haces láser en lugar de 192, dando más flexibilidad (y complejidad) a la instalación. Ambas instalaciones utilizan el ataque indirecto del blanco (enfoque de los haces láser en un *holraum* de alto Z que produce gran cantidad de rayos X que se enfocan en el blanco de deuterio-tritio) para conseguir la implosión.

Existen además otras plantas que estudian la fusión inercial, como el Gekko XII en Osaka (Japón) o la Omega-upgrade en Rochester (Reino Unido) para estudiar el ataque directo (Direct drive).

El *confinamiento magnético* es la tecnología de fusión termonuclear más desarrollada, y en la que tras el comienzo de ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) mediante la creación de un consorcio internacional¹ se espera que sea la última fase de la investigación en el desarrollo de reactores de fusión y dé paso a la construcción de DEMO (DEMONstration Power Plant) que será el prototipo de los reactores de fusión termonuclear industriales.

El confinamiento magnético consiste en contener la reacción de fusión mediante potentes campos magnéticos que interaccionan con el plasma, donde ocurren las reacciones termonucleares. Esta tecnología impone un exigente control y comprensión de los fenómenos de interacción entre los campos electromagnéticos de control, los producidos por el plasma y la

¹ Unión Europea (UE), Rusia, Estados Unidos, Japón, China, Corea del Sur e India, los costes de construcción del reactor se estimaron en 4.570 millones de euros y la duración de la construcción en 10 años. La UE y Francia se comprometieron a contribuir con el 50% del costo, mientras que las otras seis partes acordaron participar en un 10%



interacción plasma-pared del reactor para mantener el plasma controlado y evitar su impacto contra la pared.

De las dos posibles geometrías desarrolladas en la actualidad para reactores de fusión por confinamiento magnético la que se encuentra más próxima a los parámetros necesarios para un reactor comercial es la geometría TOKAMAK², que ha sido la elegida para la construcción de ITER. Como se observa en la figura 1.1, a lo largo del siglo XX y hasta la actualidad se ha mantenido una continua progresión en los niveles de confinamiento de energía obtenidos en reactores TOKAMAK, encontrándose la tecnología actual muy cerca de las condiciones de ignición para crear un plasma en fusión automantenida. Este es uno de los objetivos que se esperan conseguir en el ITER.

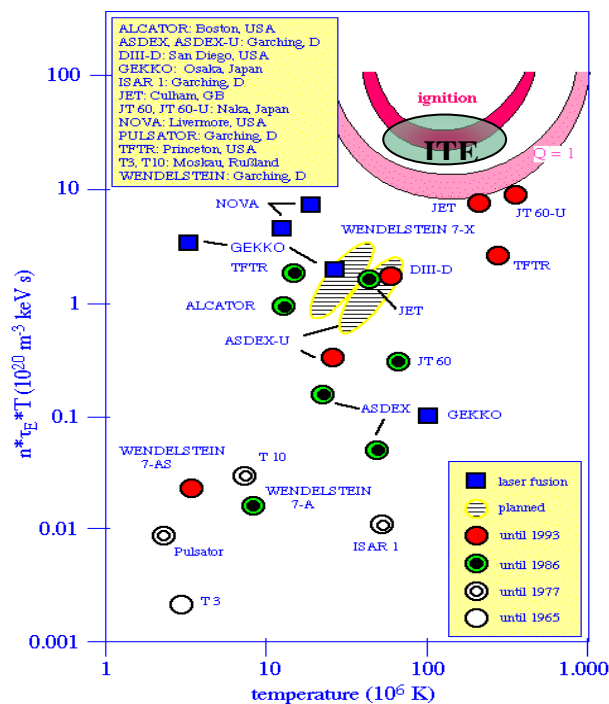


Figura 1.1 Resultados obtenidos en las últimas décadas en reactores de fusión experimentales. Para conseguir la ignición y un plasma automantenido el producto de fusión $n \times T_E \times T$ (n =densidad de iones; T_E =tiempo de confinamiento de la energía; T =Temperatura) debe alcanzar un valor 5.0×10^{20} iones keV/m³. Esta condición es conocida como *criterio de Lawson* en el que $Q=1$ (razón entre energía suministrada y producida).

²acrónimo del ruso *тороидальная камера с магнитными катушками* -*toroidal'naya kamera s magnitnymi katushkami*-en *español* cámara toroidal con bobinas magnéticas



TOKAMAK, una de las geometrías desarrolladas para reactores de fusión por confinamiento magnético, tiene forma toroidal en cuya cámara en vacío se pretende confinar un *plasma* mediante dos fuertes *campos magnéticos*. Uno es creado por líneas magnéticas que rodean la cámara toroidal y el otro creado por la intensa *corriente eléctrica* del *plasma* mismo. Este plasma está compuesto por partículas cargadas muy ligeras que son aceleradas por el campo magnético hasta alcanzar velocidades próximas a la de la luz. El plasma se calienta hasta alcanzar la temperatura de fusión a varios millones de grados. Esta temperatura impone la necesidad de aislarlo para evitar su contacto con las paredes del reactor. El objetivo es conseguir una densidad de energía suficiente en el plasma para producir la fusión de las partículas que lo componen, lo que generaría grandes cantidades de energía.

La otra familia de reactores de fusión por confinamiento magnético tiene la configuración STELLERATOR, y fue inicialmente desarrollada en Estados Unidos. Aunque es una tecnología muy prometedora, se calcula que llevará unos 50 años más el conseguir valores de confinamiento de energía equivalentes a los actualmente alcanzados en reactores TOKAMAK. A pesar del desafío tecnológico que supone la complicada geometría de las vasijas de confinamiento de un STELLERATOR, se sigue investigando en su desarrollo ya que en teoría pueden mantener un plasma en fusión confinado de forma indefinida, posibilidad que actualmente no es contemplada en la geometría TOKAMAK.

Por el contrario, el mayor reactor de la geometría confinamiento magnético, el JET (Joint European Torus) ha logrado plasmas que se aproximan a las condiciones de ignición (ver figura 1.1).

Ya se ha iniciado la construcción del un reactor aun mayor que el JET, el ITER (figura 1.2) mediante la creación de un consorcio internacional para lograr la fusión termonuclear controlada. De tener éxito, se trataría de la última fase de estudio de reactores experimentales y se daría paso a la construcción del prototipo de los reactores de fusión termonuclear industriales, el llamado proyecto DEMO.

Uno de los grandes retos que actualmente presenta el desarrollo de los reactores de fusión es el de los materiales. Actualmente no existe ningún material que resista algunas de las condiciones a las que estará expuesto en el interior de la vasija del reactor.



De ahí surge la necesidad del desarrollo de nuevos materiales capaces de resistir las condiciones de trabajo durante la vida de servicio del reactor. A este problema se le añaden las estrictas restricciones impuestas en los posibles materiales que se pueden emplear. Uno de los objetivos es que sean materiales que no se activen o que tras su vida en servicio en el reactor puedan manipularse de forma segura en ~100 años.

El problema de los materiales es especialmente complicado para los materiales constituyentes de la vasija y que interactúa directamente con el plasma (PFM, Plasma Facing Material). Estos materiales tienen que trabajar en las condiciones más extremas e incluso llegar a soportar el impacto directo de un plasma en fusión. En el ITER, se espera que el W y sus aleaciones sustituyan a los materiales compuestos por fibra de carbono (CFC), que serán los PFM inicialmente utilizados en los componentes críticos como PFM, en particular el divertor (Figura 1.2).

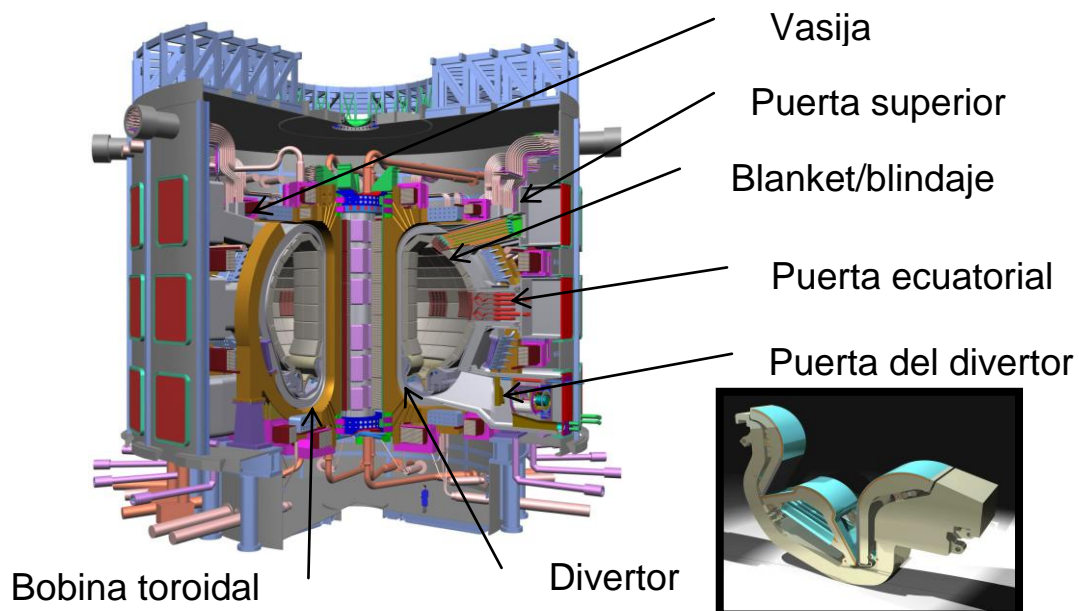


Figura 1.2: Esquema del ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), creado mediante un consorcio internacional, se cree que será la última fase antes de la construcción de DEMO (DEMOstration Power Plant) prototipo de los reactores de fusión termonuclear industriales. Se muestra un detalle de una sección del divertor, expuesto a una gran irradiación tanto de partículas como de energía.



Producción y caracterización de wolframio pulvimetalúrgico reforzado con itria.

El W y sus aleaciones posee unas características adecuadas como material PFM: posee el punto de fusión más alto, la presión de vapor más baja de los metales, y la menor erosión por impacto de partículas. Además, tiene poca capacidad de retención de los elementos componentes del plasma, y cumple con los límites establecidos de activación y transmutación por irradiación con los neutrones producidos por las reacciones de fusión.

Uno de los principales problemas del W como potencial PFM son sus limitadas propiedades mecánicas para ser utilizado como material estructural, esto reduce sus aplicaciones y complica el diseño de los componentes del reactor. El W es un material frágil y tiene una temperatura de transición dúctil-frágil muy alta.

Este proyecto estudia la producción de wolframio reforzado mediante una dispersión de una fase nanométrica de óxidos mediante pulvimetalurgia. El objetivo es producir un material que mantenga las buenas propiedades del W para su aplicación como PFM mejorando sus capacidades como material estructural.



2. Objetivos

El proyecto tiene dos objetivos fundamentales. Por un lado, la producción de W reforzado por una dispersión nanométrica de Y_2O_3 por pulvimetalurgia capaz de resistir las condiciones de trabajo extremas de un reactor de fusión nuclear.

Se espera obtener un material adecuado para la ventana de temperaturas de trabajo de un material PFM, y en particular para su aplicación en el divertor. La ventana operativa de temperaturas de los materiales para esta aplicación están actualmente establecidos entre 800 °C y 1200 °C, dentro de la cual se encuentra el W. Mediante la dispersión nanométrica de óxidos se intentará mejorar las características que limitan su aplicación como material estructural: sus modestas propiedades mecánicas, su escasa resistencia a la fractura y su alta temperatura de transición dúctil-frágil (DBTT). Por otro lado, se espera ampliar la limitada base de datos disponible en la literatura sobre su comportamiento del W, especialmente el reforzado mediante una dispersión de partículas.

La vía elegida para la producción del material es la pulvimetalúrgica y un posterior sinterizado mediante HIP (Hot Isostatic Pressing). Se establecerán las características del proceso de molido que conducen a una buena dispersión de las partículas nanométricas de refuerzo en la matriz, y las condiciones de sinterizado.



3. Estado de la cuestión

3.1 Elementos objeto de estudio

Wolframio

El wolframio es un elemento químico cuyo número atómico 74 que se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica de los elementos (Figura 3.1.1). Su símbolo es W. Los nombres admitidos para el wolframio son volframio, wolframio y tungsteno. Este último nombre proviene del sueco 'tung sten', *piedra pesada*, porque se obtenía del mineral de alta densidad wolframita. Es un metal duro, relativamente maleable y dúctil, con el punto de fusión más alto de todos los elementos y una gran resistencia eléctrica. Se trata de un metal escaso en la corteza terrestre, se encuentra en forma de óxido y de sales en ciertos minerales.

Las propiedades físicas fundamentales del wolframio son:

Figura 3.1.1: Situación del Wolframio (W) en la tabla periódica, se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica, cuyo número atómico es el 74.

- Número atómico: 74
- Masa atómica: 183,84 uma
- Punto de fusión: 3410°C
- Punto de ebullición: 5930°C
- Densidad: 19250 kg/m³

Los principales usos del wolframio son los filamentos de las lámparas incandescentes, los alambres en hornos eléctricos, además se utiliza en electrodos no consumibles de soldaduras,



en resistencias eléctricas y, aleado con el acero, en la fabricación de aceros especiales, como las aleaciones más duras y resistentes. Su variedad de carburo de Tungsteno sinterizado se emplea para fabricar herramientas de corte. Este compuesto absorbe más del 60% de la demanda mundial de Wolframio.

El wolframio se encuentra dentro de los denominados *materiales estratégicos* desde la segunda guerra mundial. Por ejemplo, el gobierno de Estados Unidos mantiene unas reservas nacionales de 6 meses junto a otros recursos fundamentales para el mantenimiento de una sociedad tecnológicamente avanzada. Se trata de un metal tan importante como desconocido, sin él no se podrían producir de forma económica muchas de las maquinas que nos rodean y por supuesto muchas de las cosas que se pueden producir con ellas.

Historia

El wolframio se descubrió en 1783 por los hermanos españoles Juan José y Fausto de Elhuyar. Aunque, ya en 1779, Peter Woulfe, estudiando una muestra del mineral wolframita, $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$, predijo la existencia de un nuevo elemento, que debía estar contenido en dicho mineral. También en 1781, Carl Wilhelm Scheele y Torbern Bergman sugieren que se puede encontrar un nuevo elemento reduciendo un ácido (denominado "ácido túngstico") obtenido a partir del mineral *scheelita*, CaWO_4 .

Pero no fue hasta 1783, en España, cuando los hermanos Juan José Elhúyar y Fausto Elhúyar encuentran un ácido a partir de la wolframita idéntico al ácido túngstico. Juan José trajo el mineral de su viaje por las minas y universidades europeas. En Upsala tomó clases con Bergman. Consiguieron aislar el nuevo elemento mediante una reducción con carbón vegetal, en el laboratorio de la Sociedad Vascongada, en Bergara, y publicaron el análisis químico del volfram.

En 1820 el químico sueco Berzelius obtiene volframio mediante reducción con hidrógeno. El método, utilizado actualmente comienza a abrir las posibilidades del uso de este metal tan extraordinario. Pero su desarrollo es lento.

La necesidad constante de nuevos materiales para alimentar las guerras del siglo XIX hace que los aceristas austríacos e ingleses empiecen a investigar las propiedades del tungsteno como



elemento de aleación. En la Universidad de Viena se experimenta con aleaciones a base de tungsteno.

El origen etimológico de la denominación del W tiene una interesante historia. La palabra tungsten procede del sueco; *tung* se traduce como "pesado" y *sten*, "piedra", es decir, "piedra pesada". El vocablo se debe al mineralogista sueco Alex Fredrik Cronsted, descubridor del níquel, el cual incluyó una descripción de este mineral desconocido en su libro "Ensayos de Mineralogía" de 1758. En la versión inglesa, best seller académico de la época, se mantuvo la palabra tungsten, lo que explica su popularidad en el mundo anglosajón.

La palabra wolframio procede de las alemanas *wolf* y *rahm*, pudiendo significar "poco valor". También se traduce como "Baba de Lobo" en referencia a las supersticiones de los mineros medievales sajones que creían que el diablo se aparecía en forma de lobo y habitaba las profundidades de las minas corroyendo la casiterita con sus fauces babeantes. Este metal aparecía mezclado con el ácido de un elemento desconocido -wolframio- que actuaba corroyéndolo.

Usos

Se suele emplear en los filamentos de las lámparas incandescentes, en los alambres de los hornos eléctricos, en las puntas de los bolígrafos, en la producción de aleaciones de acero duras y resistentes.

Para la soldadura TIG (Tungsten Inert Gas) que consiste en usarlo de electrodo no fusible, que no se funde, para hacer de arco eléctrico entre la pieza y la máquina ya que soporta 3410° Celsius cuando es puro (se usa para soldar aluminio o magnesio, en corriente alterna). Asimismo, si se alea con Torio (al 2%), soporta los 4000°, y su uso engloba la soldadura con aceros inoxidables, cobre, titanio... en corriente continua. También se dan aleaciones con otros elementos químicos, como el Circonio o Lantano.

Otros usos, son por ejemplo: fabricación de bujías de encendido, contactos eléctricos, herramientas de corte o cátodos en tubos de rayos X.

En la Segunda Guerra Mundial se usó para blindar la punta de los proyectiles anti-tanque.



Producción y caracterización de wolframio pulvimetalúrgico reforzado con itria.

También se usa para la fabricación de dardos, concretamente en los barriles de los dardos, en aleación con níquel, y en una proporción desde el 80% al 97%. En los últimos años se ha utilizado para la fabricación de joyas como brazaletes, anillos y relojes con una gran aceptación en el mundo de la joyería.

Abundancia y obtención

Los mayores depósitos de wolframio se encuentran en Bolivia, Estados Unidos (en California y Colorado), China, Portugal, Rusia, Corea del Sur y Perú. Sin embargo, el 75% del wolframio procede de China (2002)¹¹. También se encuentra en España en la Comunidad Autónoma de Galicia, especialmente en el pueblo Ponteceso (La Coruña) y también en Extremadura, en algunos pueblos de Badajoz y en Tornavacas (Cáceres), donde tuvo gran relevancia por producción debido a la demanda producida durante la Segunda Guerra Mundial.

Para extraer el W de la materia prima, se funde ésta con carbonato de sodio obteniéndose wolframato de sodio, Na_2WO_4 . El wolframato de sodio soluble se extrae después con agua caliente y se trata con ácido clorhídrico para conseguir ácido wolfrámico, H_2WO_4 . Este último compuesto, una vez lavado y secado, forma el óxido WO_3 , que se reduce con hidrógeno en un horno eléctrico. El fino polvo obtenido se recalienta en moldes en una atmósfera de hidrógeno, y se prensa en forma de barras que se enrollan y martillean a alta temperatura para hacerlas compactas y dúctiles.

Compuestos

Puede presentar estados de oxidación desde -II a +IV, pero los más comunes son los elevados. La flexibilidad en el estado de oxidación da lugar a una serie de compuestos de valencia mixta. Sus compuestos más característicos son:

- Óxidos de wolframio, y, a partir de ellos se consigue:
- Óxidos mixtos con metales alcalinos o alcalinotérreos.
- Óxidos azules, de valencia mixta, que se preparan por reducción suave.
- Bronces de wolframio, de valencia mixta y no estequiométrico, con cierta proporción de sodio.
- Wolframatos simples.



Datos cristalográficos^{III}

Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo (Figura 3.1.2).

Dimensiones de la celda unidad / pm: $a=316.522$

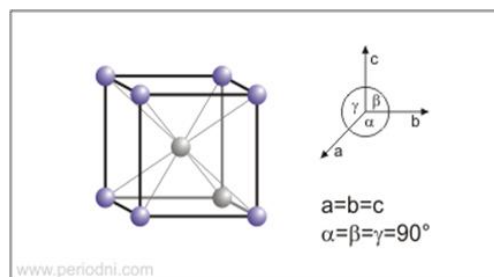


Figura 3.1.2: Estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo (BCC).

PROPIEDADES FÍSICAS

| | |
|---|-----------------------------|
| Densidad / g dm ⁻³ | 19300 (293 K)/ 17700 (m.p.) |
| Volumen molar / cm ³ mol ⁻¹ | 9.53 (293 K)/10.39 (m.p.) |
| Resistencia eléctrica / μΩcm | 5.4 (20 °C) |

Tabla 3.1.1: Tabla de propiedades físicas del Wolframio

PROPIEDADES TÉRMICAS

| | |
|---|-------|
| Conductividad térmica / W m ⁻¹ K ⁻¹ | 174 |
| Punto de fusión / °C | 3422 |
| Punto de ebullición / °C | 5555 |
| Calor de fusión / kJ mol ⁻¹ | 35.2 |
| Calor de vaporización / kJ mol ⁻¹ | 824.2 |
| Calor de atomización / kJ mol ⁻¹ | 848.1 |

Tabla 3.1.2: Tabla de propiedades térmicas del Wolframio



Itrio

The image shows a standard periodic table with Yttrium (Y) highlighted in yellow. An arrow points to Yttrium, which is located in the d-block, between Strontium (Sr) and Zirconium (Zr). The atomic number 39 is shown above the element symbol Y.

Figura 3.1.3: Situación del itrio (Y) en la tabla periódica. El número atómico es el 39 que se encuentra en el grupo IIIB de la tabla periódica entre el Estroncio y Circonio.

Es un metal bastante reactivo, dúctil y de color plateado (figura 3.1.3). En la naturaleza, se halla en grandes cantidades en los minerales xenotima y gadolinita^{IV}. En forma de "fósforo rojo" se utiliza en televisores de color. El itrio es también componente de superconductores a temperaturas elevadas.

Historia

El mineral itria (Y_2O_3) fue descubierto por Gadolin en el año 1784 en una muestra de gadolinita de la localidad sueca de Ytterby, ciudad de la que tomo su nombre, en cuyas proximidades se han encontrado minerales poco corrientes que contienen tierras raras. Este metal sin embargo no fue aislado hasta 1828, por Friedrich Wöhler a partir de una muestra impura de itria por reducción con cloruro de itrio (YCl_3) con potasio.

Carlo Mosander, en 1843, mostró que la itria podía separarse en óxidos de tres elementos distintos, llamando itria al más básico de los tres y erbia y terbia a los otros dos, óxidos respectivamente de itrio, erbio y terbio, nombres de elementos, todos ellos junto al del iterbio, provenientes del nombre de la localidad sueca.



Usos

El óxido es el compuesto más importante del itrio y se usa para generar el rojo en los televisores a color^V.

Además tiene otros usos:

- Fabricación de rubíes industriales itrio-hierro ($Y_3Fe_5O_{12}$) —muy eficaces filtros de microondas y en la transmisión y transducción de la energía acústica— e itrio-aluminio ($Y_3Al_5O_{12}$), de dureza 8,5 y usado como imitación del diamante.
- Se usa para reducir el tamaño de grano del cromo, molibdeno, titanio y circonio e incrementar la resistencia mecánica de las aleaciones de aluminio y magnesio.
- Catalizador en la polimerización del etileno.
- Los rubíes Y-Al, el fluoruro de itrio y litio, y el vanadato de itrio se usan, dopados con neodimio o erbio, en láseres infrarrojos.
- Desoxidación (eliminación del oxígeno) del vanadio y otros metales no ferrosos.
- Se ha estudiado el uso del itrio en la fabricación de fundición nodular para mejorar su ductilidad. Potencialmente podría usarse el metal en la fabricación de cerámicas y vidrios por las características de su óxido, elevado punto de fusión, resistencia al impacto y bajo coeficiente de dilatación.

Abundancia y obtención

El itrio se encuentra en la mayoría de minerales de tierras raras y en menas de uranio, pero nunca en estado nativo. El metal comercial se obtiene de la monacita y la bastnasita mediante la reducción del fluoruro de itrio con calcio entre otras técnicas. Es muy difícil de separar de otras tierras raras y una vez obtenido es un polvo gris oscuro.

Datos cristalográficos ^{III}

Estructura cristalina: hexagonal (figura 3.1.4)

Dimensiones de la celda unidad / pm: $a=364.74$, $c=573.06$

.

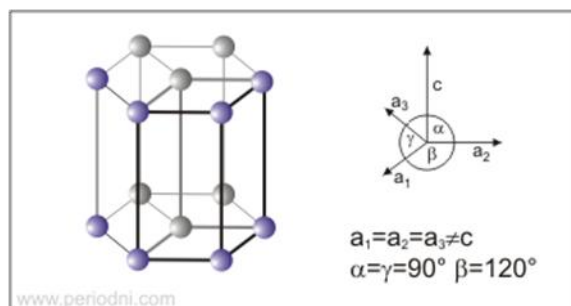


Figura 3.1.4: Estructura cristalina: hexagonal

PROPIEDADES FÍSICAS

| | |
|---|---------------|
| Densidad / g dm ⁻³ | 4469 (293 K) |
| Volumen molar / cm ³ mol ⁻¹ | 19.89 (293 K) |
| Resistencia eléctrica / μΩcm | 57 (20 °C) |

Tabla 3.1.3: Tabla de propiedades físicas del Ytrio

PROPIEDADES TÉRMICAS

| | |
|---|--------|
| Conductividad térmica / W m ⁻¹ K ⁻¹ | 17.2 |
| Punto de fusión / °C | 1522 |
| Punto de ebullición / °C | 3345 |
| Calor de fusión / kJ mol ⁻¹ | 17.2 |
| Calor de vaporización / kJ mol ⁻¹ | 367.4 |
| Calor de atomización / kJ mol ⁻¹ | 420.45 |

Tabla 3.1.4: Tabla de propiedades térmicas del Ytrio



3.2 Conceptos básicos de pulvimetalurgia. HIP.

La pulvimetalurgia es un proceso de conformación metálica, como la forja, o el moldeo. Esta técnica permite un control dimensional muy exacto; a partir de piezas conformadas con geometría muy compleja, se pueden obtener tras el sinterizado la pieza final con las dimensiones deseadas sin necesidad de costosos procesos de mecanizado. Es también conocida como metalurgia de polvos, dado que se obtienen materiales producidos a partir de polvos finos. Tras su compactación (compactado), se sintetizan en hornos de atmósfera controlada (sinterizado) para la obtención del material final.

Este proceso es adecuado para la fabricación de grandes series de piezas pequeñas de gran precisión, para materiales o mezclas poco comunes y para controlar el grado de porosidad o permeabilidad en materiales porosos. Algunos productos típicos son rodamientos, árboles de levas, herramientas de corte, segmentos de pistones, guías de válvulas, filtros, etc.

Generalmente, para obtener las características requeridas de los materiales es necesario mezclar polvos de tamaños y composiciones diferentes. Igualmente se puede añadir aditivos que actúen como lubricantes y dispersantes durante el compactado, o aglutinantes que incrementen la resistencia del compactado en *verde* (este término se utiliza para la pieza resultante tras la compactación del polvo en frío mediante prensas).

La mayoría de los polvos metálicos tienden a reaccionar con el oxígeno atmosférico, pudiendo producirse su ignición e incluso en algunos casos como el magnesio una deflagración. Esto hace necesario el uso de medidas de seguridad específicas como el uso de cámaras de ambiente controlado para su manipulación.

En la pulvimetalurgia la compactación inicial del polvo se puede realizar mediante compresión del material en frío, en caliente o mediante agentes compactantes. Posteriormente se realiza el sinterizado para obtener el material final. Las etapas de compactación y sinterizado pueden realizarse de forma separada, o en una sola etapa.

En la compactación en frío el polvo suelto se comprime mediante prensas mecánicas o hidráulicas en una matriz, resultando una forma que se conoce como pieza en verde o compactado crudo. Las prensas más utilizadas son uniaxiales, la presión que se aplica al polvo



es en una sola dirección. Mediante compactación uniaxial pueden obtenerse piezas en verde con dimensiones y acabados precisos, obteniéndose una alta productividad. Un inconveniente de la compactación uniaxial es la baja relación longitud/diámetro que puede obtenerse en las piezas debido al gradiente de densidad que se produce entre el centro de la pieza y las zonas más próximas al punzón. Para obtener un compacto con mayor densidad se emplean prensas de doble émbolo. Otra limitación es la imposibilidad de compactar en frío muchos materiales, especialmente materiales de gran acritud y polvos con geometría de partida esférica.

Una variante de la compactación es el Prensado isostático en frío (Cold Isostatic Pressing, CIP). Es un método de compactación que se realiza encerrando herméticamente el polvo en moldes elásticos típicamente de goma, látex o PVC, aplicándoles presión hidrostática mediante un fluido que puede ser agua o aceite. Las piezas en verde obtenidas por este sistema tienen propiedades uniformes e isotrópicas. Una de las principales ventajas de CIP es que se consigue mejorar la relación longitud/diámetro que puede obtenerse en las piezas con respecto a la compactación uniaxial. Es un método muy utilizado para la compactación de piezas cerámicas.

La siguiente etapa, el sinterizado consiste en el calentamiento en horno con atmósfera controlada o vacío a una temperatura en torno al 75% de la de fusión. En general, los hornos son continuos con tres cámaras:

- En la cámara de purga se extraen los gases presente y se volatilizan los lubricantes y aglutinantes al tiempo que se calienta lentamente el compactado.

- En la cámara de alta temperatura se produce la unión de las partículas de compactado por difusión en estado sólido.

- En la cámara de enfriamiento se hace descender la temperatura del producto ya sinterizado.

En todo el proceso, es fundamental mantener una atmósfera controlada para evitar la rápida oxidación de las pequeñas partículas metálicas al elevarse las temperaturas en presencia de oxígeno. Para ello, se emplean atmósferas inertes o reductoras basadas en hidrógeno, amoníaco disociado y nitrógeno.



En este proyecto la compactación y el sinterizado se realizan en una única etapa llamada **Prensado isostático en caliente** (Hot Isostatic Pressing, **HIP**) y consiste en encerrar herméticamente el polvo en un recipiente flexible, exponiéndolo seguidamente a alta temperatura y presión. Los productos obtenidos por este sistema tienen propiedades uniformes e isotrópicas. Pueden obtenerse valores elevados de densidad en las piezas debido a la baja porosidad residual que queda en las piezas tras el proceso, con valores en muchos casos superiores al 99% de la densidad teórica del material completamente denso.

3.3 Refuerzo discontinuo con óxidos. ODS

Los materiales con refuerzo discontinuo de óxidos (ODS) consisten en una dispersión homogénea de una fase reforzante en una matriz. Actualmente presenta múltiples utilidades en aplicaciones industriales, especialmente en áreas donde se requieren materiales de altas prestaciones como aplicaciones aeroespaciales. Estos materiales ofrecen una amplia gama de propiedades atractivas, tanto mecánicas como físicas. Estas propiedades mejoradas son el resultado de la interacción entre la matriz metálica y el refuerzo.

Las partículas refuerzan la matriz mediante dos mecanismos: por la transferencia de carga al refuerzo de la matriz, y cambio en la densidad y movimiento de las dislocaciones. Las propiedades de los materiales compuestos pueden ser controladas seleccionando un refuerzo particular y variando la fracción de fase reforzante.

El *aumento de volumen de las partículas de refuerzo* en un material compuesto aumenta las propiedades mecánicas, el módulo elástico, ultimate strength (resistencia última a fractura), y yield strength (tensión de deformación), reduciendo la expansión térmica y, en algunos casos la densidad del sistema compuesto. Otras propiedades del material como la ductilidad y fracture toughness (tenacidad a la fractura) pueden disminuir con el aumento de la fracción en volumen de la fase de refuerzo^{VI}.



Refuerzos

El aumento tanto del módulo elástico como ultimate strength (resistencia última a fractura), y yield strength (tensión de deformación) puede ser debido a la diferencia de la expansión térmica entre las partículas de refuerzo de cerámica y la matriz metálica durante el sinterizado^{VII} Durante la producción de estos compuestos, tanto el refuerzo como la matriz son calentados, llevados al equilibrio termo mecánico para luego ser enfriados. La contracción de la matriz debido a la bajada de la temperatura es típicamente mucho mayor que la del refuerzo, lo cual conduce a la posible aparición de tensiones residuales. Además, la presencia de partículas en la matriz dificulta el movimiento de las dislocaciones, y limita el crecimiento de grano.

Los materiales ODS son utilizados comúnmente en aplicaciones que requieren altas propiedades específicas, la resistencia a fatiga mejorada, gran resistencia al desgaste, expansión térmica controlada, o la capacidad de resistir el daño por radiación. La selección correcta del refuerzo es muy importante para obtener las propiedades deseadas.

| | | Yield Strength | Ultimate strength | Modulo | Ductilidad | Fatiga strength | Crack initiation resistance | Formabilidad |
|--|--------|----------------|-------------------|--------|------------|-----------------|-----------------------------|--------------|
| Tamaño de las partículas de refuerzo y efectos | Fina | ↑ | ↑ | ↑ | Aumenta | ↑ | ↑ | Aumenta |
| | Gruesa | | Aumentan | | ↓ | | Aumenta | ↓ |

Tabla 3.3.1: Efecto de la variación del tamaño de partícula. El aumento de volumen de las partículas de refuerzo en un material compuesto aumenta las propiedades mecánicas, el módulo elástico, ultimate strength y yield strength. La ductilidad y fracture toughness pueden disminuir con el aumento de la fracción en volumen de la fase de refuerzo.



Los refuerzos más comunes para el desarrollo de materiales estructurales son el carburo de silicio (SiC) y el carburo de boro (B_4C) en aleaciones de aluminio, siendo las partículas de óxido de aluminio una alternativa de bajo coste. El carburo de titanio está siendo investigado en el refuerzo de materiales para aplicaciones de alta temperatura.

La geometría, dimensiones y distribución de las partículas de refuerzo tienen una gran importancia en las propiedades finales del material ODS. La resistencia a la fatiga mejora con el uso de partículas finas homogéneamente distribuidas en la matriz. La tabla 3.3.1 resume el efecto de la variación del tamaño de partícula sobre varias propiedades del material^V.

La forma de una partícula es caracterizada por su relación de aspecto, proporción entre los semiejes mayor y menor de la partícula. La mayoría de las partículas de refuerzo tienen una relación de aspecto baja, (blocky, bordes agudos). Esta suele ser la morfología producida en materiales obtenidos por molienda simple.

Las partículas con forma de espícula o escama presentan relaciones de aspecto altas. La obtención de esta morfología es más complicada de conseguir y mantener mediante técnicas pulvimetalúrgicas simples. Su uso permite la obtención de materiales con propiedades anisotrópicas, reforzando el material en una dirección preferente.

3.4 Estado actual del desarrollo del wolframio y sus aleaciones para aplicaciones estructurales-nucleares.

El wolframio es uno de los materiales considerados para su aplicación como material PFC en los componentes donde las condiciones de trabajo serán más extremas. Basado en los datos existentes, considerando el coste y el diseño actual de los componentes del divertor, la opción base elegida es el tungsteno puro sinterizado. El W puro sinterizado al recrystalizar de nuevo tiene la resistencia de choque térmico muy bajo, y su uso debería ser evitado. De ahí el refuerzo W con partículas nanométricas de Y_2O_3 , que puedan mejorar las propiedades.

La tabla 3.4.1 resume los distintos fenómenos que experimentarán los materiales PFC junto con los efectos producidos. Las condiciones específicas de trabajo en los parámetros de diseño de ITER para los materiales PFM, se muestran en la tabla 3.4.2^{VI}.



| COMPONENTES | FENÓMENOS | EFFECTOS |
|--|--|--|
| | ● IRRUPCIÓN DEL PLASMA. | Fusión y evaporación de la superficie. Erosión. Contaminación. Reducción del espesor. Choque térmico. Tensiones térmicas. |
| PRIMERA PARED Y DIVERTOR. | ● FLUJO CÍCLICO DE CALOR. ● FLUJO MUY ALTO DE NEUTRONES. | Fatiga térmica. Endurecimiento y fragilización. Swelling. Activación. Creep/Contaminación con H ₃ . |
| ESTRUCTURA DEL BLANKET Y VASIJAS DE VACÍO. | ● CALENTAMIENTO POR RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA. ● FLUJO DE NEUTRONES. | Tensiones térmicas. Endurecimiento y fragilización. Swelling. Creep. Activación. Contaminación con H ₃ |
| PROTECCIÓN CONTRA LA RADIACIÓN. | ● FLUJO DE NEUTRONES. | Daño de irradiación. Activación. |

Tabla 3.4.1: Resumen de los principales fenómenos y efectos que experimentarán los materiales de la vasija de un reactor de fusión.



| | Unidades MW/m ² | Vertical target 5 | Dome 3 | Liner 0.2-1 |
|---|-------------------------------|----------------------|----------------|----------------|
| Máximo flujo de calor MW/m² | | | | |
| Máximo daño de radiación | dpa | 0.7 | 0.6 | 0.1-0.2 |
| Máxima producción He | appm | <0.4 | <0.35 | <0.1 |
| Temperatura de irradiación | °C | 200-600 | 200-600 | 500-1200 |
| Energía de disrupción | MJ/m ² | 1-10 (SD) | 1 | 1-10 (SD) |
| Num./duración de disrupción | #/s | 300(500)/0.001 | 300(500)/0.001 | 300(500)/0.001 |
| Temperatura de cocción | °C | 240 | 240 | 240 |

Tabla 3.4.2: Condiciones de trabajo del wolframio en ITER para aplicaciones como materiales PFC¹⁰.

Como se puede comprobar, los flujos de energía y dosis de irradiación que deberán soportar los materiales de la primera pared son muy superiores a los de cualquier aplicación tecnológica en ingeniería civil realizada hasta la fecha. El W y sus aleaciones se encuentran entre los pocos materiales candidatos a soportar estas condiciones de trabajo. La tabla 3.4.3 muestra las aleaciones de W desarrolladas hasta la fecha. Algunas, de entre las mostradas, no tienen una ventana de temperaturas de trabajo suficientemente altas para su aplicación como PFC, tal es el caso de WCu o WCuNi. Otras, se deben descartar por poseer elementos aleantes de alta activación como el Ni, o que inducen un rápido deterioro del material al ser irradiado.

En principio, el W puro presenta unas buenas propiedades, pero parámetros esenciales como sus propiedades mecánicas, energía de fractura, tenacidad o resistencia a la fluencia limitan su aplicación. Un problema añadido es que los datos disponibles en la literatura sobre su comportamiento son limitados e imprecisos. Una de las razones de la discrepancia encontrada en los resultados publicados en la bibliografía es que las propiedades del W dependen de las impurezas, método de preparación e historia termomecánica del material. Es necesario ampliar la base de datos existente actualmente con datos procedentes de aleaciones de W perfectamente caracterizadas³.

³ La disparidad de resultados encontrados en las propiedades del W ha llevado a definir el W de grado ITER para el desarrollo del programa europeo de fusión.



| | W | W-1%La ₂ O ₃ | W-5%Re | W-30Cu~50vol%W | W-Ni-Fe~95wt% W | W-Ni-Cu~95wt% W |
|---|----------------------|------------------------------------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Densidad a RT. g/cm ³ | 19.3 | 18.9 | 19.4 | 14.0 | 18.0 | 18.0 |
| Coefficiente de expansión térmica a RT. 10 ⁻⁶ /K | 4.5 | 4.7 | 4.5 | 11.5 | 5.5 | 5.2 |
| Cond. Térmicas a RT/1000°C, W/mK | 145/113 | 120/98 | 70/83 | 300/~220 | 83/- | 108/- |
| Módulo elástico a RT. GPa | 410 | ~410 | 400 | 218 | 380 | 350 |
| Ultimate strength a RT. MPa | 1000 | 900 | 1100 | 520 | 850 | 680 |
| Ratio de Poisson | 0.28 | (0.3) | 0.3 | 0.3 | ~0.3 | ~0.3 |
| Tensile strength RT/1000°C, % | <0.4/25-30 | <0.4/25-30 | ~1/13 | ~3/ | 16/ | 3/ |
| Calor específico a RT. J/gK | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.24 | 0.19 | 0.18 |
| T ^a transición dúctil-frágil °C | 100~400 | ~W | 50~200 | (<RT) | (<RT) | (<RT) |
| T ^a de recristalización °C | 1150-1350 | 1250-1700 | >1500 | | | |
| Punto de fusión °C | 3410 | ~W | ~3300 | 1080 (Cu) | ~1400 | ~1050 |
| Maxima T ^a de aplicación °C | <3410 | ~W | (<3300) | <T _{fusion} | <T _{fusion} | <T _{fusion} |
| Presión de vapor a 2000°C, Pa | 1.3*10 ⁻⁷ | >W | >W | Cu) | (Ni) | (Cu) |
| Numero atómico | 74 | (74) | (74) | (49) | (67) | (68) |
| Peso atómico | 183.8 | (183.) | (184) | (117) | (166) | (167) |
| Sección transversal for thermal neutrons, b | 18.5 | (18) | (21.8) | (10.4) | (16.3) | (16.5) |
| Estimación de neutrones de escape (W=1000%) | 1.0 | ~1.0 | ~1.0 | 0.5 | 0.8 | 0.85 |
| Coste estimado US\$/Kg | ~150 | W ₁ +20% | ~400 | | | |
| Maquinabilidad | Alta | Baja | Media | Baja | Baja | Baja |
| Brazing | Si | Si | Si | Si | Si | Si |
| Soldable | No ? | No | No? | No | No | No |

Tabla 3.4.3: Resumen de las principales propiedades del W y sus aleaciones consideradas para su aplicación en los reactores de fusión.

Las modestas propiedades mecánicas obtenidas para el W puro y sus aleaciones comerciales muestran la dificultad de mejorar sus propiedades. Tanto el W puro como la aleación comercial WL10 (W-1%wt La₂O₃), la aleación de W más estudiada junto con el W puro, presentan una transición DBTT alta y una microestructura inhomogénea. Los resultados obtenidos en W reforzado mediante dispersión de óxidos o carburos micrométricos como La₂O₃, CeO₂, ThO₂, HfC o TiC muestran un aumento a la resistencia a la fluencia y un aumento de la temperatura de



recristalización, pero no producen una mejora significativa en el DBTT, presentando en algunos casos endurecimiento y en otros una mejora en la ductilidad dependiendo del procesado.

Además, muchos de estos trabajos parten de materiales que no tiene una microestructura homogénea, presentan textura, o las partículas de refuerzo son relativamente grandes (~ varias micras). Una mejora significativa podría obtenerse homogeneizando la microestructura, reduciendo su tamaño de grano e inhibiendo su crecimiento, y reduciendo la porosidad del material sinterizado.

Los materiales comerciales de W reforzado con partículas se obtienen por sinterización y posterior tratamiento termomecánico bien mediante forjado, laminado en caliente o trefilado. La microestructura inducida por estos tratamientos es inestable, y recrystaliza a temperaturas relativamente bajas; lo cual puede inducir la alteración de sus propiedades durante la operación del reactor en situaciones no estacionarias.

El refuerzo mediante una dispersión nanométrica de partículas, además de la mejora en las propiedades mecánicas del material, produce una gran densidad de trampas para los defectos puntuales inducidos por irradiación, mejorando su resistencia a la irradiación. Por ejemplo, el wolframio reforzado con una dispersión de un 0.5 wt% TiC nanométrico irradiado ~0.15 dpa con neutrones no presentó endurecimiento, mientras que W puro irradiado bajo las mismas condiciones se endurece.

Las aleaciones de W-Re, así como W-Mo-Y-Ti, denominada W-13I, han sido evaluadas para ser usadas en el ITER. La aleación con una alta concentración de Re es la única obtenida hasta la fecha con una DBTT cercana a la temperatura ambiente, aunque aumenta rápidamente después de la irradiación con neutrones.

Además, la adición de Re eleva considerablemente la actividad inducida, reduce la conductividad térmica y encarece los costes de producción a un nivel inaceptable actualmente. Todo lo anterior hace que las aleaciones de W-Re se descarten como un material PFC.

El W-13I presenta una DBTT sensible a los tratamientos térmicos siendo su valor mínimo inferior ~100 °C. Sus principales ventajas son una mayor resistencia mecánica y temperatura de



recristalización mayor que el W puro, aunque hay muy pocos datos publicados sobre las propiedades y comportamiento mecánico del W-13I debido a la dificultad de su obtención.

En resumen, se concluye que con una adecuada combinación de aleado, refuerzo por dispersión de partículas y tratamiento termomecánicos se pueden obtener aleaciones de W con propiedades adecuadas para ser usadas como PFM en futuros reactores de fusión.

Los experimentos realizados con materiales producidos por el Departamento de Física de la Universidad Carlos III han demostrado que la dispersión mecánica de nanopartículas de óxidos y aleado mecánico con un elemento activador de la sinterización, y la consolidación por un proceso de *hot isostatic pressing* (HIP) en dos etapas puede ser una nueva vía para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales basados en el W. Las altas presiones aplicadas en el procesado y la acción del agente activador de la sinterización permiten obtener materiales 100% densos con temperaturas más bajas de las usadas en el sinterizado convencional del W. Con este método podría obtenerse materiales de W de grano muy fino, o incluso ultrafino en caso de partir de un polvo de W adecuado.

En particular, se ha conseguido fabricar aleaciones con composiciones W-0.5wt % Y_2O_3 , W-x wt % Ti y W-xwt %Ti-0.5wt % Y_2O_3 , con x=2 o 4, realizando su caracterización microestructural y mecánica^{VIII}. Estas aleaciones en ensayos realizados hasta 1100°C han mostrado mayor resistencia a la fractura que el W puro. Un resultado interesante de las aleaciones de W-Ti- Y_2O_3 es que mostraron una alta resistencia a la oxidación, lo que permitiría extender su uso a otras aplicaciones. La producción de W reforzado con Y_2O_3 es el objeto del presente proyecto fin de carrera.



4. Técnicas de preparación y análisis.

4.1 Mezclado de los polvos de partida.

La obtención de un polvo homogéneo con una buena dispersión de la fase reforzante suele implicar dos etapas: mezclado y molido.

La mezcla de distintos materiales en forma de polvo para obtener una distribución homogénea suele ser una tarea compleja, especialmente cuando los distintos materiales a mezclar tienen densidades muy distintas o tamaños muy dispares. En el caso de la mezcla de una fase metálica, es conveniente realizar el proceso en una atmósfera inerte.

Uno de los equipamientos más efectivos para el realizado de mezclas es el sistema denominado Turbula®, ver figura 4.1.1. Este sistema produce un movimiento altamente aleatorio del polvo que da lugar a mezclas muy homogéneas.

La Turbula utiliza un sistema único de sujeción (mediante gomas, Figura 4.1.1) que permite que puedan ser utilizados los contenedores de cualquier tamaño o forma, permitiendo la mezcla de volúmenes de hasta un litro. Además permite el uso de recipientes herméticamente cerrados con una atmósfera controlada, evitando la contaminación u oxidación de la mezcla.

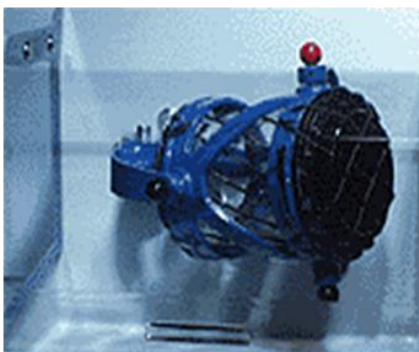


Figura 4.1.1: TURBULA® Powder Blender. Permite, mediante un movimiento aleatorio, el mezclado de polvos de densidades y tamaños dispares, dando lugar a una mezcla muy homogénea.



4.2 Dispersión y molido mediante molino planetario de bolas

Mediante el uso de molinos se pretende conseguir los siguientes objetivos:

- Obtener una dispersión homogénea de las distintas fases.
- Reducir y homogeneizar el tamaño de las partículas constituyentes del polvo.
- Alear mecánicamente las distintas fases de partida.

El proceso de molido tiene numerosos parámetros como son: el material del recipiente y el medio de molienda, energía de los procesos utilizados durante la molienda, temperatura a que se realiza la molienda, atmósfera de molido, tiempo de molido y fracción de llenado del recipiente de molienda.

En nuestro caso se realizará la molienda en un molino planetario, FRITSCH Pulverisette, como el mostrado en la figura 4.2.1, con un recipiente de capacidad de 500 cc. La vasija de molido y las bolas de molienda son de carburo de wolframio (WC) para minimizar la contaminación del polvo de wolframio. Este tipo de molinos de alta energía permiten reducir el tamaño de las partículas tras el molido a $\sim 1 \mu\text{m}$.

La razón para la elección de un molino planetario es la posibilidad de un medio de molienda de materiales similares y de mucha mayor dureza que los polvos que se desean moler, y poder realizar la molienda en una atmósfera inerte que minimice los efectos de contaminación y oxidación de los polvos.

La molienda se realiza gracias al movimiento excéntrico rotatorio de la vasija. Las bolas de molienda suben por la pared interna del recipiente y son impulsadas fuera de la pared interna contra la opuesta del recipiente (figura 4.2.2). La energía que se produce por el impacto es superior a la que se produce con los molinos de bola convencional, y depende tanto del tamaño y masa de las bolas como de los radios de giro ejecutados por el recipiente. Para reducir el tiempo de molienda, se pueden utilizar bolas más grandes y pesadas.

Uno de los principales inconvenientes de la molienda es la contaminación del material molido en el caso de que el medio y el recipiente de molienda no sean del mismo material, lo cual suele ser común. El material más similar al que pretendemos moler, y del cual hay vasijas y bolas de



molido comerciales es el carburo de wolframio. Además presenta la gran ventaja de ser un material de una gran dureza.

Antes de proceder a la molienda, se contaminaron las bolas de molienda y la vasija con wolframio, para minimizar así la contaminación. Para ello se procedió a moler polvo de wolframio puro durante 4 horas en atmósfera inerte a 450 rev/min. Este procedimiento crea una capa de wolframio tanto sobre la vasija como sobre el medio de molienda que limita la contaminación del polvo molido.

El proceso de molido se lleva a cabo en varias etapas:

En primer lugar, es necesario equilibrar el molino (Figura 4.2.3), mediante un mecanismo de compensación ajustable, es muy importante debido al peso del vaso de WC (5kg aproximadamente) y las elevadas velocidades de giro que alcanza.

La atmósfera donde se realizará la molienda es Ar de alta pureza. Para poder purgar e introducir la atmósfera inerte, el vaso de WC tiene dos válvulas una por donde entra el gas y otra por donde podemos purgar (figura 4.2.4). La presión interior de Ar se mantendrá a un mínimo de 1,5 atm. Dado que durante la molienda se alcanzan altas presiones por el calentamiento producido, se realizan purgas del vaso cada 45 minutos.



Figura 4.2.1: Molino mono planetario. Vaso de WC de 500cc, contrapeso y tapa de seguridad.

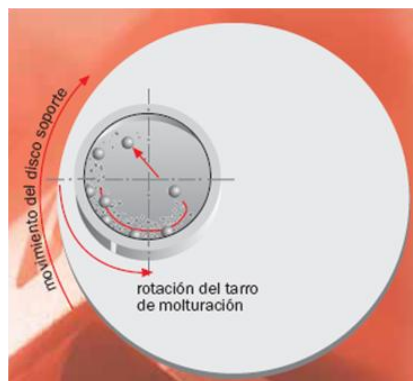


Figura 4.2.2: Principio de funcionamiento, las bolas de molienda ascienden por la pared interna y son impulsadas a la pared contraria



Figura 4.2.3: Pieza metálica gris contrapeso para equilibrar el molino, necesario debido al peso y a las elevadas velocidades que alcanza.



Figura 4.2.4: Válvulas por donde entra el gas para mantener atmósfera inerte y se realiza la purga cada 45 min del gas del interior del vaso.

Por último, para realizar el aleado mecánico de nuestra mezcla, introducimos en el vaso de WC en primer lugar las 50 bolas de WC de 10 mm de diámetro y a continuación la mezcla de polvos. La manipulación del polvo se realizó siempre en atmósfera inerte usando una caja de guantes. El molido se realizó en etapas de 45 min con pausas de 30 min para evitar el excesivo calentamiento del vaso.

4.3 Sinterizado mediante prensado isostático en caliente.

En el HIP (Hot Isostatic Pressing) la compactación y el sinterizado se realizan en una única etapa, encerrando herméticamente el polvo en un recipiente flexible (lata o "can") y exponiéndolo seguidamente a alta temperatura y presión. El medio en que se realiza la compactación suele ser un gas inerte como argón o nitrógeno. En el caso de preparación de materiales metálicos el recipiente más común suele ser un contenedor de acero, denominado comúnmente *lata*. Tras introducir el polvo en la lata, desgasificarlo y cerrar herméticamente el recipiente, se le somete al ciclo de sinterizado a altas presiones y temperaturas.

El ciclo de desgasificado del polvo se realizó manteniendo el polvo a 450 °C durante 12 horas mientras se mantenía el vacío. Este proceso elimina ó minimiza la posible creación de microburbujas de gas a alta presión tras el sinterizado.

El proceso de sinterización en HIP a alta presión y temperatura permite obtener en una sola etapa material homogéneo, de grano fino y uniforme, y una densidad de cerca de 100% (sin



Figura 4.3.1: Lata ó cápsula antes y después del HIP, se observa la diferencia de volumen debido a la densificación del material tras el HIP



Figura 4.3.2: Sistema HIP. AIP HP630. La compactación y sinterización se realizan en una única etapa alcanzando altas T y P.

porosidad). Una ventaja adicional de la preparación de aleaciones mediante HIP es la reducción del crecimiento de grano debido a las altas presiones aplicadas durante el sinterizado.

El sistema HIP que se utilizará en este proyecto es un AIP (American Isostatic Pressin, HP630) y se muestra en la figura 4.3.2. Este sistema permite alcanzar temperaturas de 2200 °C con presiones de 300000 PSI en un volumen de unos 500 cc.

La figura 4.3.1 muestra una *lata* antes de su sinterizado mediante HIP y tras el sinterizado. Se puede apreciar claramente la reducción de volumen experimentada debido a la densificación de material tras el ciclo de sinterizado.

4.4 Metalografía.

El examen de la microestructura de los materiales obtenidos se ha realizado mediante la aplicación de técnicas metalográficas. La preparación para la observación la microestructura requiere varios pasos:

- Corte de las muestras.
- Devastado y pulido.
- Ataque químico.

Las dos técnicas utilizadas para el análisis de la microestructura han sido: microscopía óptica y microscopía de barrido de electrones (SEM).



A continuación pasamos a detallar tanto las técnicas utilizadas para la preparación como para el análisis.

Corte

El primer paso en la preparación de la muestra, una vez separada de la lata que contiene el material, es la obtención de probetas. Para ello, y dado las dimensiones del lingote obtenido, es necesario cortar el material en probetas de tamaño adecuado.

Se pretende obtener muestras planas rectangulares de espesor aproximadamente de 2mm.

Para obtener esta geometría, se utilizará una máquina de corte abrasiva o tronzadora, Secotom-10 Struers (figura 4.4.1). Se trata de utilizar un disco giratorio que tiene adherido en su exterior un material de corte muy duro. En nuestro caso será de diamante. Acoplado a un motor y refrigerado por un líquido de base acuosa, se coloca nuestra loncha encima del disco mediante unos pesos y contrapesos y se procede a cortar en finas probetas. El proceso de corte es muy sencillo, se realiza mediante la fricción que produce el disco giratorio.

En el proceso de corte son importantes diversos parámetros como una velocidad adecuada, para evitar vibraciones, y la refrigeración a un nivel suficiente como para mantener el filo a una temperatura óptima de corte y evitar así que el calor desarrollado en el corte altere la estructura original. Se ha elegido una velocidad de corte de 0,015 mm/s.

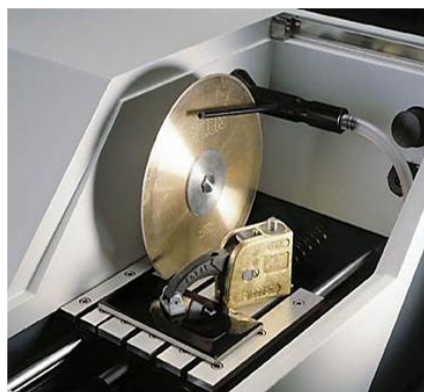


Figura 4.4.1: Detalle maquina de corte abrasiva o tronzadora, realiza el corte mediante la fricción entre la pieza y el disco giratorio.



Devastado y pulido

Para proceder al devastado y pulido de las probetas suele ser conveniente embutirlas en un molde de dimensiones adecuadas para su manejo y para el uso de pulidoras automáticas.

Tras cortar las probetas y limpiarlas en un baño de acetona en ultrasonidos durante aproximadamente 5 min y otro de alcohol, se embuten las muestras en una resina bicomponente de la marca Struers que facilitará su devastado, lijado y pulido.

La embutición se realiza mezclando 2 partes de líquido con 5 partes de polvos de la resina bicomponente, se agita durante unos minutos, y se forma una pasta blanquecina que se vierte encima de la aleación, en un recipiente cilíndrico polimérico tapado por un lado con un acero, vertiendo así por el otro la resina de solidificación rápida.

Este proceso se lleva a cabo bajo la campana extractora como precaución debido al fuerte olor que desprende la resina. En aproximadamente 20 minutos la resina se endurece y podemos empezar a trabajar con la probeta (figura 4.4.2).

El siguiente paso es la obtención de una superficie perfectamente plana. Primero se procede al devastado para eliminar las grandes rugosidades producidas por el corte y obtener una superficie plana. A continuación, se utilizaron discos de papel abrasivo (figura 4.4.3) de SiC de 400, 600, 800, 1000, 1200 (las unidades se refieren a partículas por mm²). Este primer pulido se realizó a mano sobre pulidora rotatoria (Figura 4.4.4).

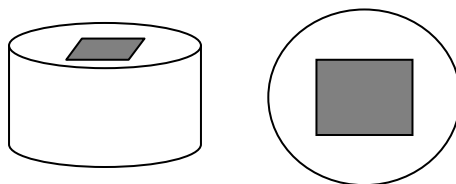


Figura 4.4.2: Vista superior y lateral de la muestra tras ser cortada y embutida en la resina bicomponente.



Figura 4.4.3: Discos abrasivos de SiC de 400, 600, 800, 1000, 1200 partículas por mm².



Figura 4.4.4: Pulidora giratoria, utilizada para el pulido con distintos paños abrasivos.

A continuación se procede un pulido fino en una pulidora automática. Para ello se usó un paño empapado con una solución de alúmina micrométrica en suspensión. El resultado final es una superficie pulida a espejo.

La suspensión usada es 50% agua destilada y 50% de suspensión comercial de alumina de la marca (OP_S Suspension/Struers), para facilitar su dispersión y lubricación. El paño debe estar siempre húmedo y con suficiente abrasivo.

Una vez pulidas las probetas son limpiadas en ultrasonidos, con el fin de eliminar los posibles residuos de la suspensión usada en el pulido.

Tratamiento químico.

Consiste en atacar la muestra con un compuesto químico para observar con más detalle la microestructura, facilitando la identificación de fronteras de grano y presencia de distintas fases del material. El compuesto utilizado se llama MURAKAMI-A modificado:

La solución usada es una mezcla



que ha de ser manipulada con cuidado para evitar la emisión de cianuro de hidrógeno (HCN).



Los pasos a seguir en el tratamiento químico son los siguientes:

- Preparación de la solución expuesta anteriormente.
- Limpiamos la muestra con acetona.
- Verter la solución en un paño.
- Durante 5 o 6 segundos frotamos la muestra con el paño, que previamente hemos empapado de solución.
- Se lava cuidadosamente la muestra en agua destilada y etileno para deterger el ataque. Observamos en el microscopio óptico. Si el ataque no es suficiente se repite el proceso.

Microscopio óptico

El microscopio más utilizado es el microscopio óptico, que se sirve de la luz visible para crear una imagen aumentada del objeto. El microscopio óptico más simple es la lente convexa doble con una distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta 15 veces. Por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores. Algunos microscopios ópticos pueden aumentar un objeto por encima de las 2.000 veces.

El microscopio compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Cuando se mira a través del ocular se ve una imagen virtual aumentada de la imagen real. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes.

Los microscopios que se utilizan en entornos científicos cuentan con varias mejoras que permiten un estudio integral de la muestra. La principal de ellas es la adquisición digital de imágenes, lo que permite su posterior tratamiento y análisis.

En este Proyecto se utilizó el microscopio óptico fundamentalmente para la observación de las muestras durante su preparación para otras técnicas y para su estudio metalográfico.



Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El análisis microestructural de las muestras se llevo a cabo mediante microscopía electrónica de barrido, Scanning Electron Microscopy (SEM).

El microscopio electrónico (figura 4.4.5) utiliza electrones para iluminar un objeto. La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 \AA (1 \AA es $0,0000000001 \text{ m}$). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de $0,5 \text{ \AA}$. Por este motivo se utiliza para el estudio de la microestructura.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un *cañón de electrones* que emite los electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones. El *sistema de vacío* es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con *un sistema que registra o muestra la imagen* que producen los electrones^{III}.



Figura 4.4.5: Microscopio electrónico de barrido, Scanning Electron Microscopy (SEM), utiliza electrones para iluminar el objeto, como los electrones tienen una longitud de $0,5 \text{ \AA}$ pueden mostrar estructuras muy pequeñas, se utiliza para el estudio de la microestructura de la muestra.



Los electrones del haz (emitido por el cañón de electrones) pueden dispersarse de la muestra y provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados de la muestra. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100.000 veces o más.

Para el análisis microestructural de la muestra mediante microscopia electrónica de barrido hemos utilizado el microscopio Philips XL 30, con filamento de Wolframio, y con emisión termoiónica (figura 4.4.5). Se utilizó microanálisis por EDX, como el de la figura 4.4.6, (energía dispersiva de rayos X) para identificar las diferentes fases que puedan estar presentes en las muestras analizadas. Se utilizó en la mayoría de los casos un voltaje de aceleración de 15-20kV.

El microscopio dispone de dos detectores: uno de electrones retrodispersados (modo BSE: Back-Scattered Electrons) y otro de electrones secundarios (modo SE: Secondary Electrons). El primero (figura 4.4.7) nos permite visualizar zonas con diferente contraste en función del número atómico promedio de la fase observada, permitiendo así un análisis químico cualitativo de la zona estudiada. Mediante el segundo detector (figura 4.4.8), de electrones secundarios, se puede obtener una visión de la morfología de la muestra.

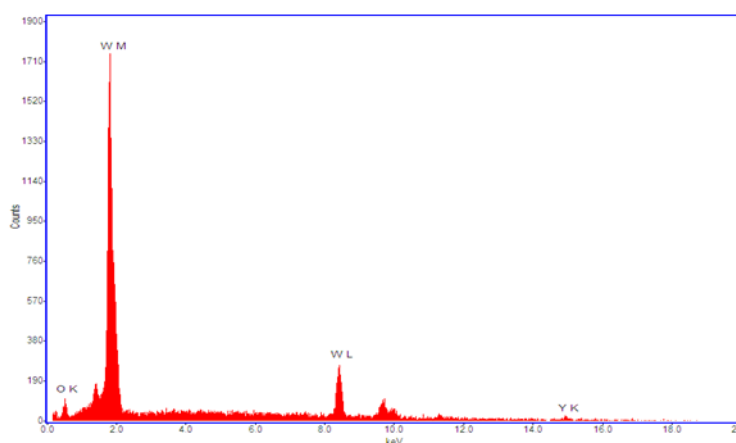


Figura 4.4.6: Microanálisis EDX, nos permite determinar los elementos que están presentes en un punto de la muestra

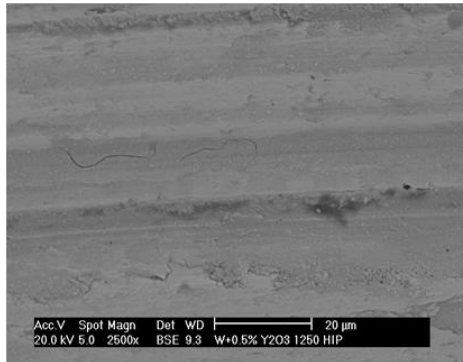


Figura 4.4.7: Micrografía en modo BSE, permite análisis químico cualitativo.

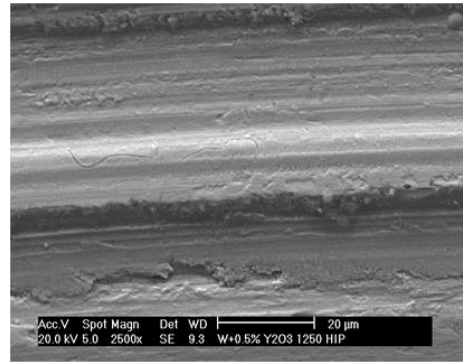


Figura 4.4.8: Micrografía, de la misma zona, en modo SE, muestra la morfología de la probeta.

En algún caso sería necesario realizar un ataque químico para observar con mayor contraste y nitidez la microestructura, en un microscopio óptico podíamos observar la microestructura mejor o peor según el grado de pulido o ataque químico.

4.5 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que permite conocer la estructura cristalina de un material y, recurriendo a bases de datos, identificarla dentro del correspondiente grupo cristalográfico^{IX}. Dicha técnica está basada en la difracción de un haz de rayos X por los planos atómicos de una la muestra cristalina. Para que este efecto se produzca es necesario que la longitud de onda del haz incidente esté en el rango típico de los espaciados interatómicos (del orden de Å) y que se cumpla la siguiente condición (Ec. 4.5.1):

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (\text{Ec. 4.5.1})$$

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente, d_{hkl} es el espacio entre los planos atómicos cuyos índices de Miller son (hkl) , y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X con respecto a la superficie de la muestra (figura 4.5.1). Esta condición de difracción se conoce como ley de Bragg.

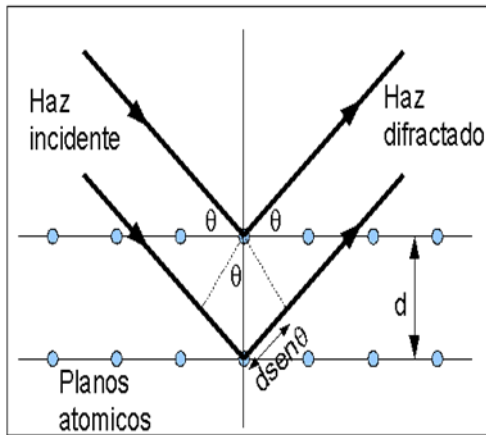


Figura 4.5.1: Representación geométrica de la Ley de Bragg.

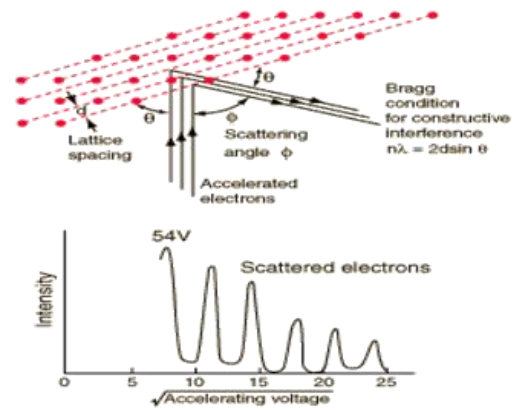


Figura 4.5.2: Relación deducida de la ley de Bragg

Cuando el ángulo de incidencia cumple Ley de Bragg se produce difracción, apareciendo un pico en el difractograma, figura. 4.5.2.

En la figura 4.5.3 se representa la reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal. (a) Para ángulos arbitrarios de incidencia la reflexión es destructiva, la intensidad del haz reflejado es nula, (b) Para ángulo de Bragg los rayos reflejados están en fase y se refuerzan mutuamente, la reflexión es constructiva. Por último, la figura (c) es similar a la (b) con la excepción de que se ha omitido la representación de la onda.

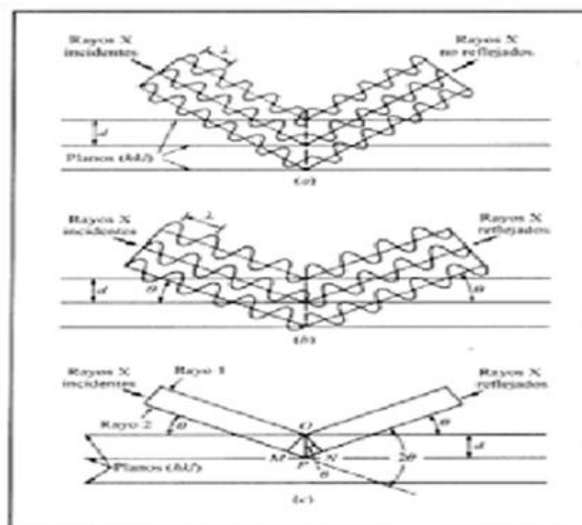


Figura 4.5.3: Representación esquemática del proceso de difracción. (a) Para ángulos arbitrarios de incidencia la reflexión es destructiva; (b) Para ángulo de Bragg la reflexión es constructiva; (c) similar a (b) pero se ha omitido la representación de la onda



Los espectros de difracción de rayos se pueden obtener utilizando diversas configuraciones, que se caracterizan por tener diferentes geometrías y proporcionar diferente información. En un experimento de difracción de rayos X se obtiene un conjunto de reflexiones que contiene información de los planos cristalográficos del material. A partir de ello podemos obtener la forma en el que los átomos constituyentes del material se han ordenado. La intensidad del haz depende de la naturaleza de los átomos que definen los planos y de cómo están los átomos dispuestos en la celda unidad.

El difractograma es la forma más habitual de presentar los resultados de un experimento de difracción de rayos X. Consiste en representar en el eje de abscisas los ángulos de difracción θ (generalmente 2θ) y en el de ordenadas la intensidad del haz difractado (figura 4.5.4). A partir del difractograma se puede identificar las distintas fases cristalinas presentes en el material y los parámetros de red de cada uno.

Se ha empleado el difractómetro automático Philips modelo X'Pert (figura 4.5.5), a un voltaje de 40 kV y a una intensidad de corriente de 40 mA. El difractómetro utiliza la radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda_1=1.54056 \text{ \AA}$, $\lambda_2=1.54439 \text{ \AA}$), filtrada mediante un monocromador de grafito.

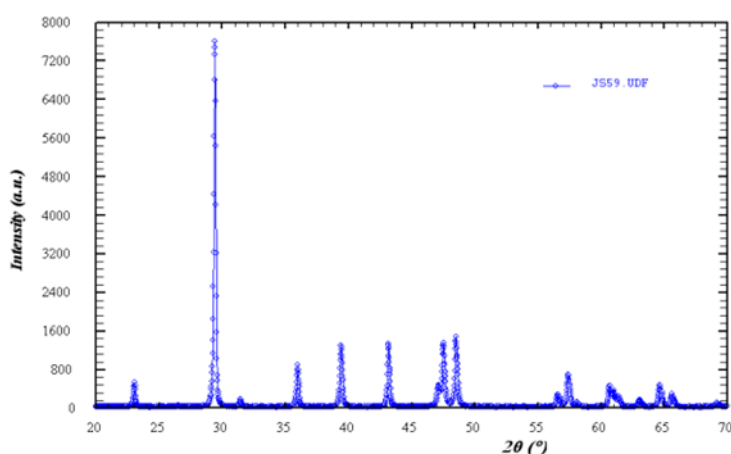


Figura 4.5.4: Difractograma. Análisis por difracción de rayos X. En el eje de abscisas se representan los ángulos de difracción y en el de ordenadas la intensidad del haz difractado.



Figura 4.5.5: Difractómetro automático Philips modelo X'Pert , con un tubo de rayos X con ánodo de Cu operando a una potencia de 1,6 KW (40 kV de tensión y 40 mA de intensidad de corriente).

Los parámetros utilizados para la obtención de los difractogramas han sido:

- Ángulos: $2\theta = 20-90^\circ$.
- Tamaño de paso del goniómetro: 0.02° .
- Tiempo por paso: 1s.

Se han realizado difractogramas de la muestra inicial, la muestra después del tratamiento térmico y para los polvos tanto de la mezcla como de W e Y_2O_3 .

4.6 Proceso de análisis de imágenes por ordenador

El análisis de las imágenes por ordenador ha permitido estudiar las micrografías obtenidas con el microscopio óptico e identificar el porcentaje de cada fase presente en la muestra.

A continuación se explica el proceso de adquisición y análisis de las micrografías:

1. A partir de la foto original de 8-bit por canal y con ayuda del programa photoshop, se transforma la imagen en una imagen binaria blanco/negro, en la que existan solo dos fases. Si hay más fases se les asigna a cada una un único color arbitrario.
2. Se analiza el porcentaje de píxeles negros, o del color asignado a la fase a analizar, frente a los píxeles totales en la imagen (figura 4.6.1).

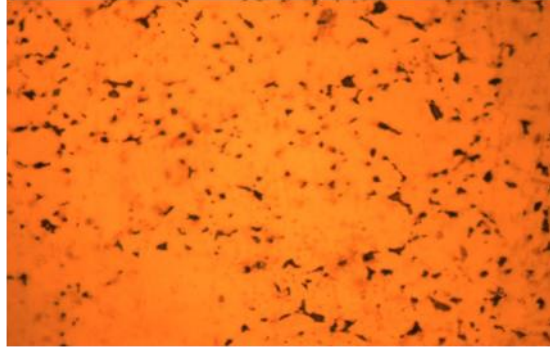


Figura 4.6.1: Micrografía obtenida con el microscopio óptico de la muestra, foto original de 8-bit por canal

Este método tiene cierta variabilidad en sus resultados que puede llegar a ser del $\pm 5\%$ aproximadamente según la micrografía utilizada para el caso de dos fases.

4.7 Propiedades mecánicas y tribológicas.

a) Ensayo de dureza Vickers:

La dureza es una propiedad fundamental de los materiales, y está relacionada con la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste por fricción. La dureza puede definirse como la resistencia de un material a la penetración o formación de huellas localizadas en su superficie. Cuanto más pequeña sea la huella obtenida en condiciones normalizadas, para una misma carga, más duro será el material ensayado. El penetrador o indentador en un ensayo de dureza es generalmente una esfera, pirámide o cono hecho de un material mucho más duro que la muestra a ensayar, como por ejemplo acero endurecido, diamante o carburo de tungsteno sinterizado^X.

En la mayoría de las pruebas patrón, la carga se aplica al oprimir lentamente el penetrador, perpendicularmente a la superficie ensayada, manteniendo la carga por un periodo determinado. De los resultados obtenidos se puede calcular un valor empírico de dureza a partir de la carga aplicada, el área de la sección transversal o la profundidad de la impresión y el tipo de indentador (ver figura 4.7.1). El ensayo de dureza nunca se debe realizar cerca del borde de la muestra o cerca de otra penetración ya existente. En este último caso, la distancia mínima para efectuar una penetración es de tres veces el diámetro de la penetración anterior.



Las penetraciones microscópicas de dureza se hacen empleando cargas pequeñas y se usan para estudiar variaciones localizadas de dureza en materiales monofásicos y aleaciones, así como para medir la dureza de granos metálicos. La mayoría de las pruebas de dureza producen deformación plástica en el material, por lo que la historia termomecánica del material afecta a su valor.

Al ser una prueba de bajo coste, de fácil realización y no destructiva se emplea frecuentemente para control de calidad en producción.

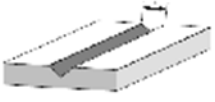


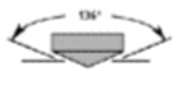
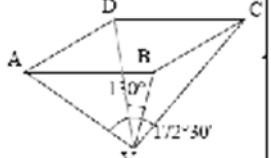
| METODOLOGÍA | CARGA | CALCULO | APLICACIÓN | FORMA |
|-------------------------------|-----------|--|--|---|
| Dureza Martens | Constante | $\Delta m = \frac{10^4}{a^2}$ | Superficies nitruradas |  |
| Dureza Mohs (establecidas) | P | | Dureza para minerales | |
| Dureza al Lima (establecidas) | P | | Material templado | |
| Dureza Herciana | P | Establece la menor, carga aplicada. | | Bola de acero Extraduro 1.5 a 4mm |
| Dureza Monotron | P | Carga produce penetración de 0.0018" | | Semiesfera de diamante de 0.75mm |
| Dureza Brinell HBS | P | $HBS = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$ | Materiales inferiores a 500 no templados |  |
| Dureza Rockwell | KG. | Cargas se aplican en dos tiempos | Materiales templados |  |
| Dureza Vikers | P | $HV = 1.854 \frac{P}{d^2} \left[\frac{Kg}{mm^2} \right]$ | Piezas delgadas |  |
| Dureza Knoop | P | $HK = \frac{14}{0.07028 D^2} \left[\frac{Kg}{mm^2} \right]$ | laminas |  |

Figura 4.7.1: Según la metodología en el cálculo de la dureza: tipos de penetrador y sus cargas, aplicación y cálculo



Para el estudio de la dureza de nuestros materiales hemos seleccionado el ensayo Vickers, llamado el ensayo universal. Sus cargas van de 5 a 125 kilogramos (de cinco en cinco). Su penetrador es pirámide de diamante con un ángulo base de 136°. Este ensayo permite obtener la dureza tanto de láminas muy delgadas como de materiales masivos. Para determinar el número de dureza se aplica la siguiente fórmula:

$$HV = 2 \cdot P \cdot \frac{\sin \alpha / 2}{d^2} = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (\text{Ec. 4.7.1})$$

Aunque nosotros utilizaremos la siguiente fórmula:

$$HV = 2 \cdot P \cdot \frac{\sin \alpha / 2}{d_1 \cdot d_2} = 1.8544 \frac{P}{d_1 \cdot d_2} \quad (\text{Ec. 4.7.2})$$

donde d_1 y d_2 son las dos diagonales principales.

En nuestros ensayos se aplicará una carga de 2,94 N durante 20s. La separación entre las huellas será de 3 veces el diámetro de una de ellas.

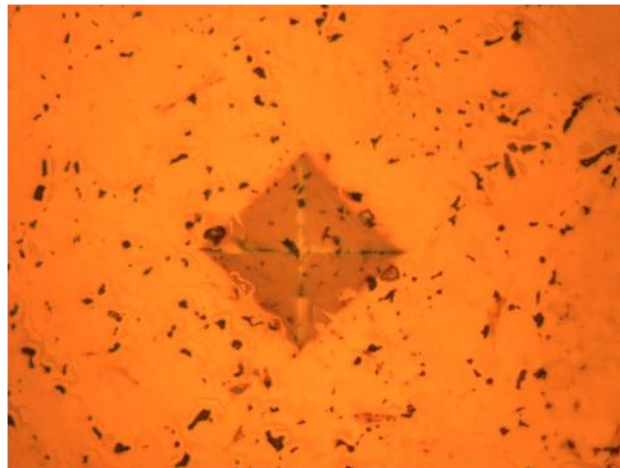


Figura 4.7.2: Indentación Vickers. Con el microscopio óptico calculamos (medimos) las diagonales d_1 y d_2 , necesaria para el cálculo de la dureza.



b) Pin On Disc

Pin on Disc es una técnica muy utilizada para determinar el desgaste debido a la fricción por deslizamiento. Como su propio nombre indica, estos aparatos se componen esencialmente de un “pin” o “bola” fija en contacto con un disco giratorio. O bien el “pin” o el disco puede ser la pieza de ensayo de interés. En nuestro caso el “pin” es una esfera de alumina, y en el disco giratorio colocamos la muestra. Se eligió la alúmina al ser un material de dureza muy superior al estudiado y que presenta un desgaste pequeño durante el ensayo.

En un experimento Pin on Disc el coeficiente de fricción se obtiene a partir del desgaste producido en la muestra. Cambios en el coeficiente de fricción con frecuencia son indicativos de un cambio en el mecanismo de desgaste. En las graficas obtenidas experimentalmente para el desgaste, se observan unas primeras fases debidas a las propiedades de las primeras capas atómicas del material que se desprecian cuando se está estudiando un material masivo. Solo se analizan los datos una vez alcanzado el estado estacionario.

Las principales variables que afectan a la fricción y el desgaste son: la velocidad y la carga normal. La mayoría de Pin on Disc están controlados por un ordenador que almacena en tiempo real la medida de fricción frente al tiempo o la distancia.

c . Modulo de Young y de Poisson

El módulo de Young y el de Poisson se han obtenido mediante la medida de las frecuencias de resonancia del material en una geometría determinada. Esta técnica tiene la ventaja de ser muy sencilla y no destructiva.

Hemos utilizado el un equipo GRINDOSONIC MK5i que mide las frecuencia de resonancia de los materiales. La geometría seleccionada ha sido la de una paralelepípedo, según se muestra en las figuras 4.7.3 y 4.7.4.

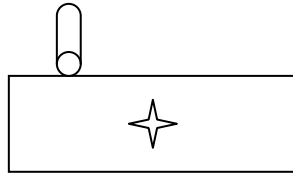


Figura 4.7.3: Geometría y posición donde se golpea la muestra y se coloca el sensor para medir la resonancia y calcular el coeficiente de **Flexión**.

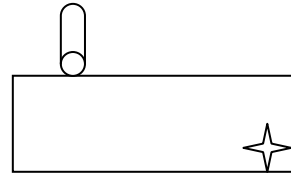


Figura 4.7.4: Geometría y posición donde se golpea la muestra y se coloca el sensor para medir la resonancia y calcular el coeficiente de **Torsión**.



Representa el punto donde se golpea la muestra para crear los modos normales de resonancia.



Representa donde se pone el sensor para registrar la frecuencia de resonancia.

A partir de las frecuencias de resonancia del modo fundamental y del primer excitado se pueden obtener el módulo de Young y de Poisson una vez conocidas la geometría y densidad de la muestra (ver figuras 4.7.3 y 4.7.4.). Para ello hemos utilizado un software de cálculo comercial.

d . Picnómetro.

El picnómetro permite medir el volumen y la densidad de objetos sólidos, sin dañar muestras. Esto se debe a la aplicación del principio de Arquímedes de desplazamiento fluido y la ley de Boyle para determinar el volumen.

El fluido desplazado es un gas que pueda penetrar los poros más finos, así asegurando la máxima exactitud. El gas utilizado es helio debido a que sus pequeñas dimensiones atómicas aseguran la penetración en grietas y poros que se acercan a 0.25 nm en el diámetro. Su comportamiento como un gas ideal también es importante. Se utilizan otros gases como el Nitrogeno o el SF₆.



El equipo utilizado es Ultrapycnometer 1000 de Quantachrome Instruments, ver figura 4.7.5.



Figura 4.7.5: Picnómetro, Ultrapycnometer 1000, mide la densidad y el volumen utilizando el principio de Arquímedes y la ley de Boyle

Antes del análisis de la densidad es necesario calibrarlo, el Ultrapycnometer 1000 es un sistema con 3 células de muestra con volúmenes diferentes (135, 50 y 10 cm³) que se utilizan en la calibración.



5. Resultados experimentales

En este capítulo se describen el procedimiento seguido para la producción del wolframio reforzado con itria, y se muestran los resultados obtenidos en el análisis de las muestras.

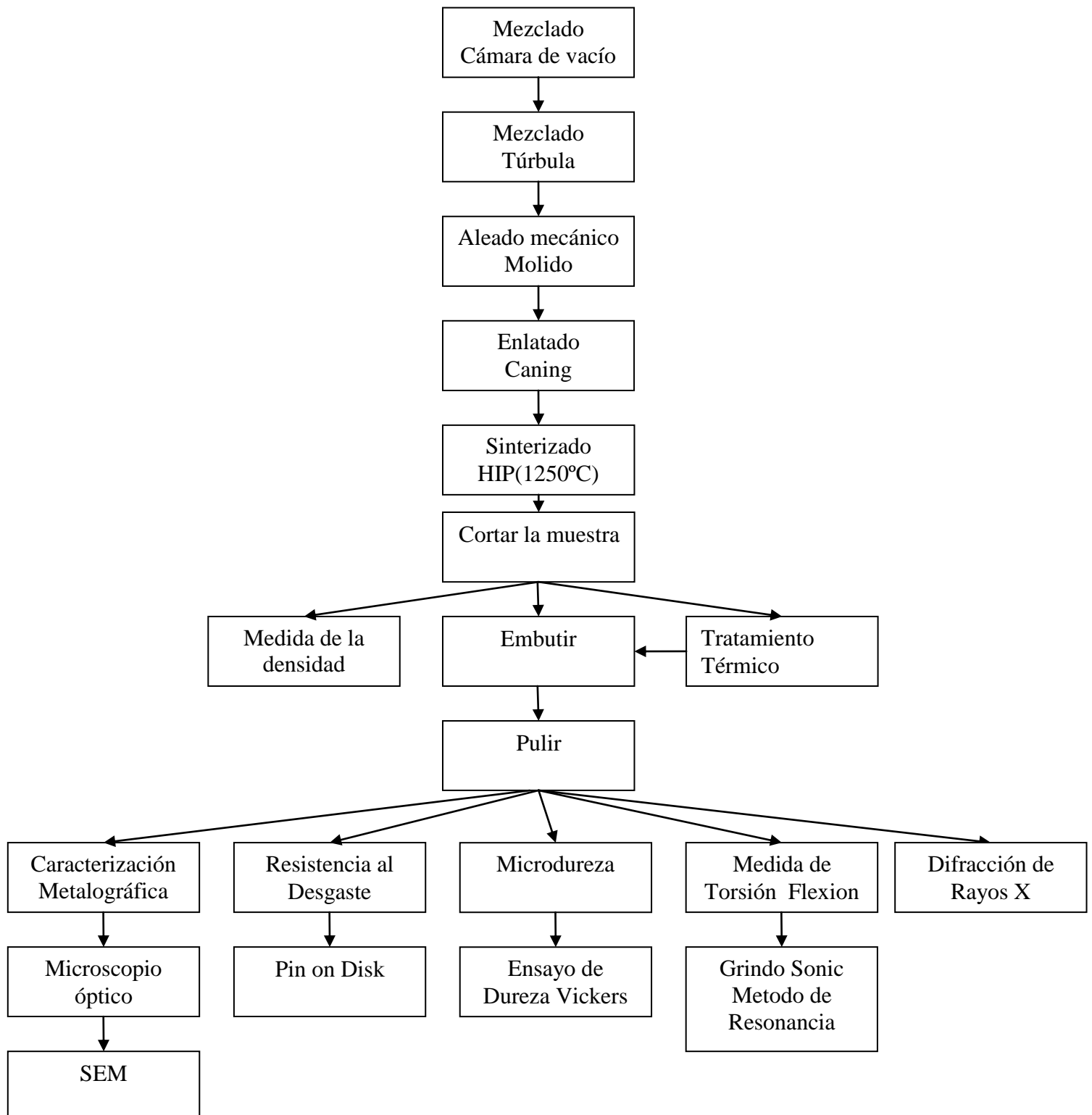


Figura 5.1: Esquema de la producción y posterior caracterización de forma cronológica del W reforzado con Y_2O_3 .



La caracterización ha consistido, en observar la microestructura superficial mediante microscopía óptica, electrónica de barrido y obtener la composición química mediante EDX, en la determinación de las fases presentes mediante difracción de rayos X, y de la dureza, módulo de Young y sus propiedades tribológicas como el desgaste y coeficientes de fricción.

En el diagrama 5.1 se resume cronológicamente el procedimiento seguido para la producción y caracterización del W-0.5%wt Y₂O₃.

5.1 Composición del polvo de W y W-0.5%wt Y₂O₃.

Se partieron de polvos de W de 99.9 % de pureza de la marca CYMIT QUIMICA S.L. con un tamaño medio de partícula de 12 µm, según fabricante, y de polvos de Y₂O₃ de alta pureza de la marca PI-KEM LTD de un tamaño medio de 50 nm.

Las partículas iniciales de W mostraban una morfología regular tal y como muestra la figura 5.1.1. El difractograma de rayos-X de los polvos de partida se muestra en la figura 5.1.1 mediante un ajuste de Rietveld utilizando el software libre Maud, se comprobó que el espectro corresponde al de polvo de wolframio ideal, coincidiendo el parámetro de red obtenido $a=(3,168\pm0.003)\text{Å}$ con el encontrado en la literatura.

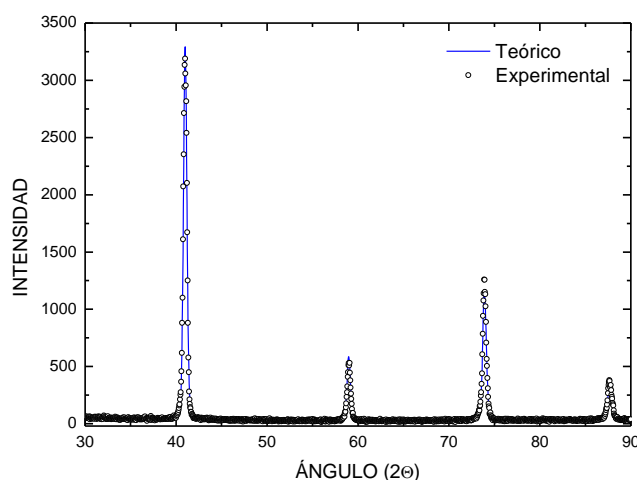


Figura 5.1.1: Espectro de difracción experimental y ajustado del polvo de W, coincide el parámetro de red obtenido mediante el ajuste de Rietveld $a=(3,168\pm0.003)\text{Å}$, con el teórico.



La distribución de tamaños del polvo de wolframio medido en suspensión acuosa en un equipo Mastersize-2000 (de la casa Malvern) usando como dispersante agua destilada, se obtiene un valor medio del orden de 17 μm (medido al 95% de la distribución) mostrado en la gráfica 5.1.2, siendo un valor un poco superior al suministrado por el fabricante.

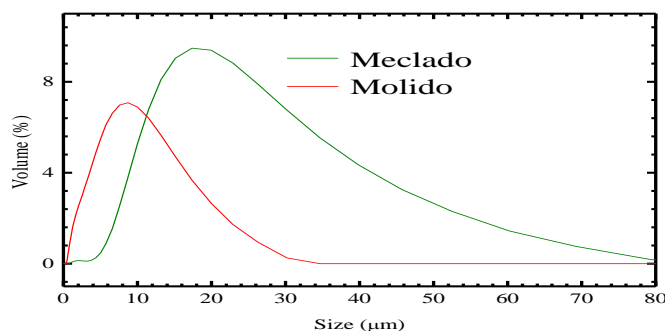


Figura 5.1.2: Distribución de tamaños del polvo medido en suspensión acuosa; (verde) tras mezclar, (rojo) tras moler.

En la tabla 5.1.1 se muestra el contenido de impurezas ligeras del polvo de partida obtenidas mediante LECO. El contenido en carbono se encuentra en el límite de detectabilidad del equipo, siendo nominalmente cero. El polvo contiene un 0.170 % wt de oxígeno de partida debido a la posible formación óxidos en la superficie de las partículas de W. El contenido de nitrógeno se encuentra también por debajo del límite de detectabilidad del equipo, siendo en todo caso inferior a 0.001 % wt.

| Muestra en polvo | %C | %O | %N |
|--|----------------------------|--------|----------|
| W puro | 0.00085% ($\approx 0\%$) | 0.170% | 0.00075% |
| | | 0.202% | 0.00003% |
| W puro (molido para contaminación de la vasija) | 0.0167% | 0.315% | 0.00105% |
| | | 0.316% | 0.00080% |
| W+0.5%Y₂O₃ (mezclado) | 0.000% | 0.302% | 0.00113% |
| | | 0.310% | 0.00140% |
| W+0.5%Y₂O₃ (molido) | 0.008893% | 0.323% | 0.00122% |
| | | 0.291% | 0.00072% |

Tabla 5.1.1: Resultados LECO de las muestras del polvo de W puro, tras ser molido, y de los polvos de W+0.5%Y₂O₃ tras su mezclado y su molido.



Los polvos de Y_2O_3 de partida de la marca PI-KEM LTD, presenta un de tamaño < 50 nm. La medida de su distribución de tamaños se muestra en la figura 5.1.3. Esta distribución no corresponde al tamaño de las partículas de polvos, que se encuentra por debajo de la capacidad de detección de nuestro equipo, sino al tamaño de los aglomerados formados por los polvos nanométricos debidos a su carga estática. Se observa la existencia de una distribución bimodal, y cabe resaltar el gran tamaño que presentan alguno de los aglomerados, siendo la media $11\ \mu m$. La presencia de dichos aglomerados hace necesario realizar un molido mecánico del polvo para disgregar los aglomerados en las partículas nanométricas y conseguir así una buena dispersión de la itria. Para tratar de medir el tamaño real de las partículas de itria se procedió a dispersarlas mediante ultrasonidos. La distribución de tamaños obtenida se muestra en la figura 5.1.4. Se observa una disminución en el tamaño medio de los agregados a un valor medio en torno a $2\ \mu m$, lo que indica la existencia de agregados de partículas de itria, y confirma la necesidad de dispersar mecánicamente las partículas de itria.

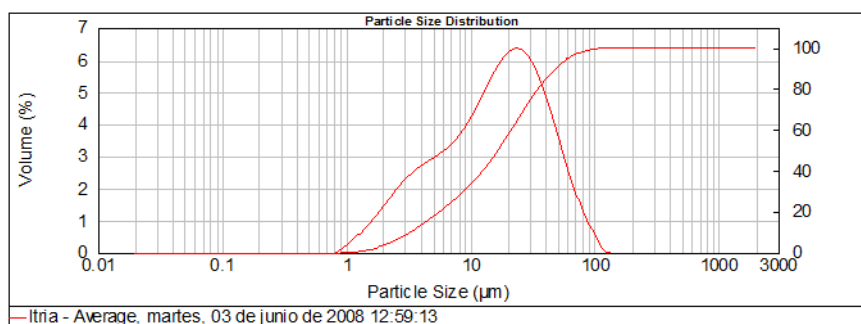


Figura 5.1.3: Distribución de tamaño de los aglomerados de las partículas de itria formados debido a la carga estática de los polvos nanométricos, con un tamaño medio de $11\ \mu m$.

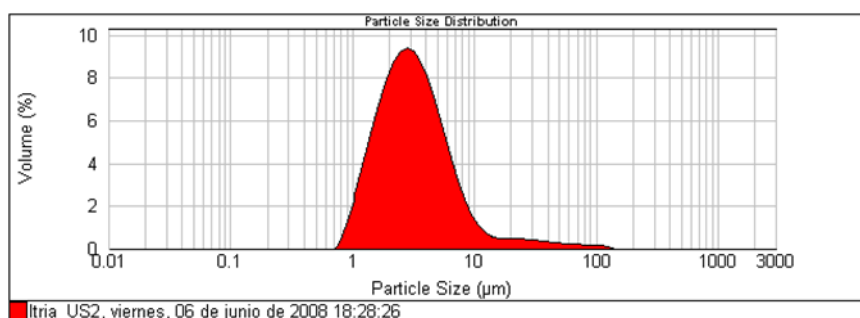


Figura 5.1.4: Distribución de las partículas de itria tras dispersión de los aglomerados por ultrasonidos, se observa un valor medio de partícula de $2\ \mu m$.



La figura 5.1.5 muestra el espectro de rayos X de la itria, poniendo de manifiesto que la itria no se encuentra en su fase cúbica estable a baja temperatura. Como muestran X. L. Sun, A. I. Y. Tok, S. L. Lim, Boey, C. W. Kang, y H. W. Ng, el método de producción mediante SPS (Suspension Plasma Sprayint) de los polvos nanométricos genera una estructura monoclinica que en condiciones normales no es estable a bajas temperaturas. Su estabilidad se debe un efecto mesoscópico debido al pequeño tamaño nanométrico de las partículas.

El ajuste del espectro de rayos-X (figura 5.1.5) mediante Rietveld permitió establecer la estructura cristalográfica, fracciones cristalinas y tamaño de *crystalite*.

Tras un análisis de Rietveld de espectro experimental se obtuvo que el polvo presentaba dos fases cristalinas. El 97% de la itria se encuentra en fase monoclinica PDF: 44-0399 (según código de estructura cristalográfica de JCPDS-ICDD). Los parámetros de red calculados para la fase monoclinica fueron: $a=(13,927\pm0.004)$ Å, $b=(3,498\pm0.003)$ Å, $c=(8,621\pm0.002)$ Å, y $\beta=(100,238\pm0.011)^\circ$. El 3% restante de la fracción en volumen del polvo se encuentra en la fase cúbica, común de la itria estable a baja temperatura, cuyo parámetro de red es $a=(10,603\pm0.002)$ Å (PDF: 41-1105).

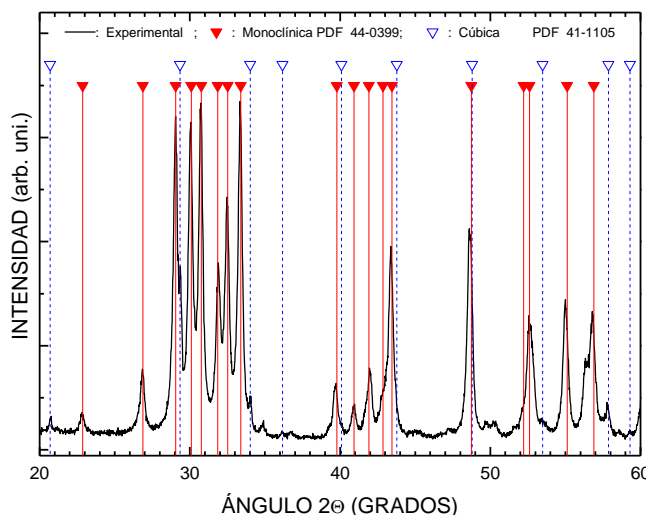


Figura 5.1.5: Difractograma del polvo de Y_2O_3 mostrando la posición de los picos de difracción correspondientes a las fases monoclinica (un 97%) y cúbica (un 3%).

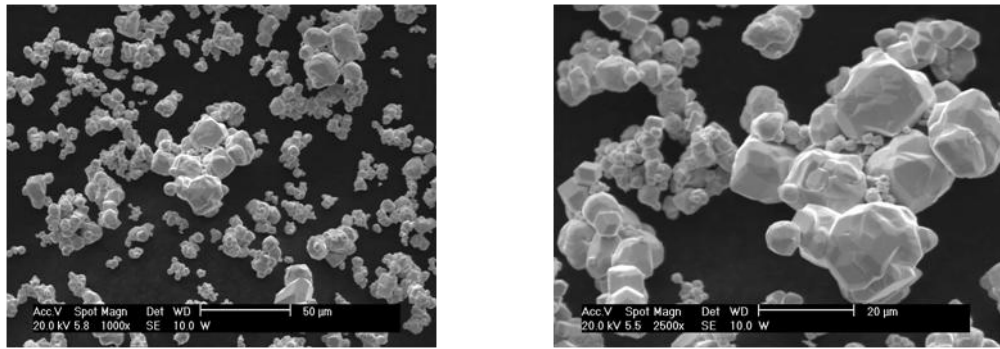


Figura 5.1.6: Fotografía SEM de los polvos W antes de moler.

Tras el proceso de mezclado no se observó una contaminación significativa en impurezas ligeras tal y como muestra la tabla 5.1.1 (resultado del LECO tras compactación). Una simple observación óptica mostró la imposibilidad de conseguir una buena mezcla y disgregación de los aglomerados de itria nanométrica en el W, siendo claramente observable una segregación del polvo blanco de itria en el W.

El molido del polvo para obtener una buena dispersión de las partículas de itria es en una vasija hermética de WC con atmósfera de Ar a una sobrepresión 1.7 atm. La bolas de molienda usadas fueron de carburo de wolframio previamente contaminado con wolframio puro para reducir al mínimo la posible introducción de impurezas (ver capítulo 4). La velocidad de molido fueron 350 rpm durante 8 horas.

Como muestra la Figura 5.1.2, tras la molienda se produjo una pequeña reducción en el tamaño medio de partícula a unos 9,2 µm. La morfología del polvo se muestra en la figura 5.1.7. Se observa tras la molienda una esferización de las partículas iniciales además de una reducción del tamaño de partícula. Mediante BSE no se observó ningún aglomerado de itria en el polvo, ni la presencia de partículas de itria, dado que su tamaño es muy inferior al límite de detección del SEM utilizado. Esto indica una buena dispersión del material de refuerzo en el W y la disgregación de los aglomerados de las partículas de itria.

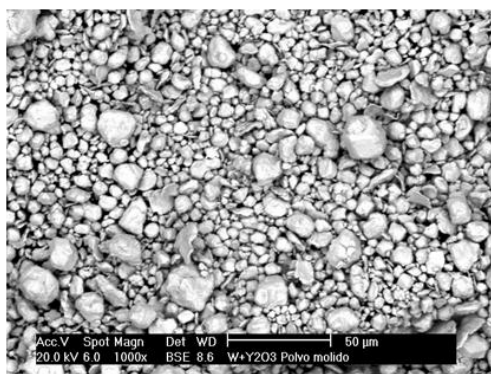


Figura 5.1.7: Fotografía polvos W después de moler

El análisis de impurezas ligeras (tabla 5.1.1) mediante LECO tras el molido mostró un pequeño aumento en la concentración de impurezas ligeras. El contenido de O aumento a un 0.32 % wt y se produjo una contaminación por carbono procedente del medio de molienda de 0.0089 wt %.

Los espectros de difracción de rayos-X del polvo no mostraron ninguna diferencia cuantitativa respecto del polvo antes de moler. Cabe destacar que esta concentración es inferior a la obtenida en el polvo utilizado para la contaminación de la vasija de molido.

Tras introducir el polvo en el recipiente de acero **304L** (lata) para la realización del HIP. Se procedió realizar 5 purgas con Ar de alta pureza, y posteriormente a la desgasificación del polvo enlatado a 450°C en vacío durante 12 horas. A continuación se procedió al cierre en vacío de la lata para su sinterizado.

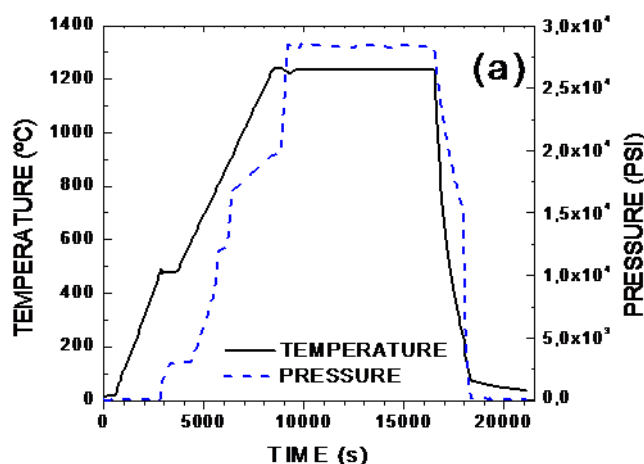


Figura 5.1.8: Descripción proceso del HIP, se pueden observar las diferentes variaciones de presión y temperatura.



Figura 5.1.9: Lata ó cápsula antes y después del HIP, se observa la diferencia de volumen debido a la densificación del material tras el HIP.

El ciclo de sinterizado se muestra en la figura 5.1.8, descrito en el capítulo 4.3. La figura 5.1.9 muestra una imagen de la lata antes del HIP y tras el sinterizado, siendo evidente la reducción de volumen producida durante el sinterizado.

A continuación se procedió a retirar mecánicamente la lata. La densidad del material sinterizado se midió mediante picnometría de helio y se comparó con la teórica obtenida mediante la ecuación:

$$\rho_{th} = \frac{m_W + m_{Y_2O_3}}{m_W \rho_W^{-1} + m_{Y_2O_3} \rho_{Y_2O_3}^{-1}} \quad (\text{Ec. 5.1.1})$$

La medida de la densidad obtenida fue de $17.1 \pm 0.4 \text{ g/cm}^3$, siendo la densidad del W puro de 19.25 g/cm^3 , 5.03 gr/cm^3 la itria y la teórica de 18.98 gr/cm^3 . Por tanto la ecuación anterior establece una densificación relativa del 90%.

5.2 Caracterización microestructural.

Tras preparar las muestras para su caracterización metalográfica por el procedimiento ya descrito se procedió a su estudio mediante microscopía óptica y SEM.

El análisis metalográfico de la fracción de volumen de huecos dio lugar una fracción inferior de huecos a la que se deriva de los resultados de picnometría.



Como se explico con anterioridad para obtener el porcentaje de material y huecos se toma la foto original y con ayuda de un programa de procesado de imágenes, se trata de conseguir una imagen binaria en blanco y negro correspondientes a cada una de las fases (material/hueco en nuestro caso) que se desea analizar. La fracción de pixeles en la imagen binaria nos da la fracción relativa de las dos fases. Este método tiene cierta variabilidad en sus resultados que puede llegar a ser del $\pm 5\%$ aproximadamente.

| Diferentes objetivos en el microscopio óptico | Poros (%) | Material (%) | Superficie de campo (pixeles) |
|--|--------------|-----------------|----------------------------------|
| 100x | 3,19 | 96,81 | 45172 |
| 50x | 3,72 | 96,28 | 52656 |
| 20x | 2,96 | 97,04 | 41117 |
| | | 96,71% | densidad relativa |

Tabla 5.2.1: Fracción en volumen Material/poros obtenida mediante técnicas metalográficas.

Se observa que se obtiene una densidad superior a la obtenida mediante la ecuación 5.1.1. La densidad calculada por metalografía es de un 97 % con un error del 5%. Por tanto la fracción de huecos del orden del 3 %, que correspondería a porosidad cerrada del material. No se observaron diferencias estadísticamente significativas entre probetas procedentes de distintas partes del lingote.

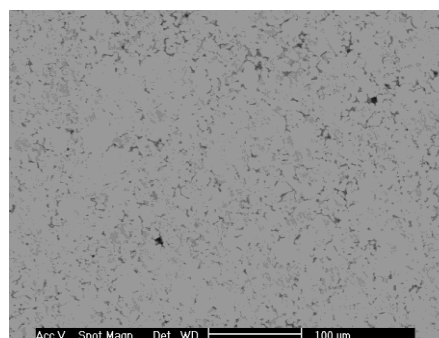
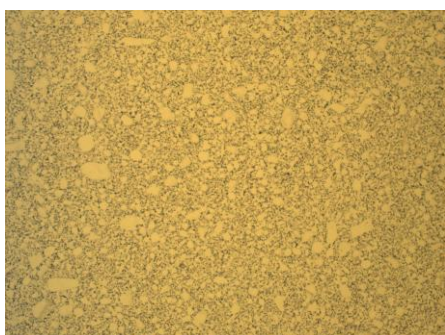


Figura 5.2.1: con objetivo x10: Imagen óptica tras el sinterizado

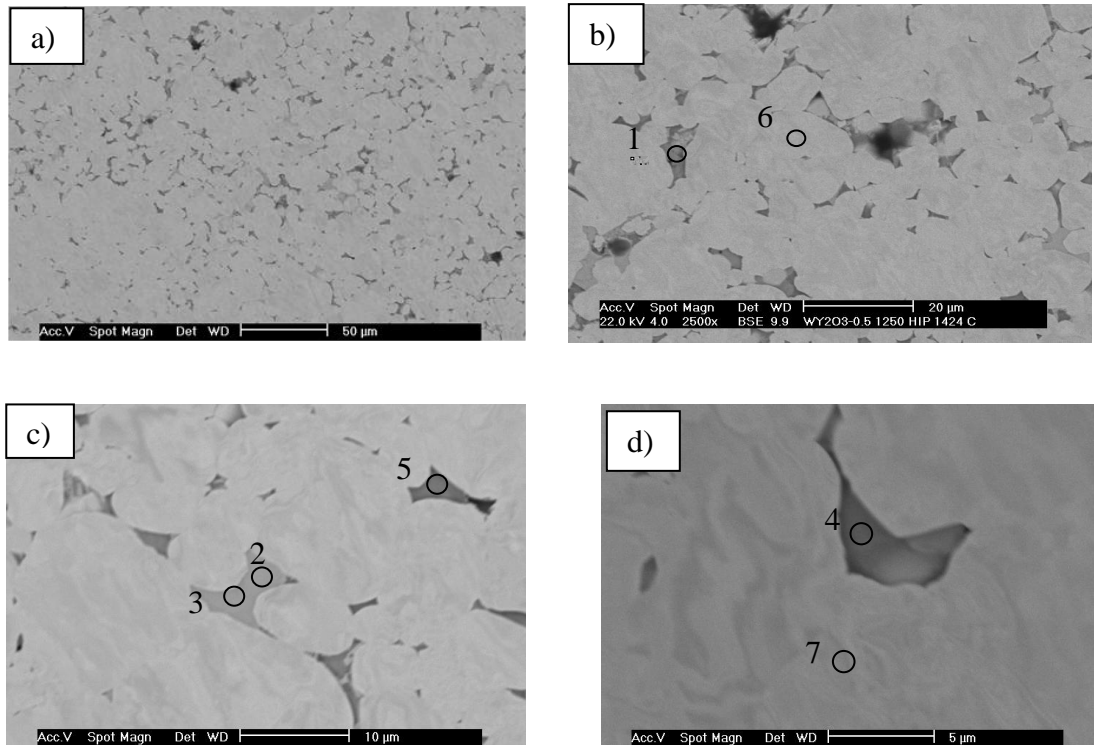


Figura 5.2.2: Micrografía BSE mostrando la microestructura del W-0,5Y₂O₃. La fase clara corresponde al W, el gris intermedio a óxidos complejos W-Y-O y el contraste negro a los poros.

En la figura 5.2.2 se observa la presencia de dos fases diferenciadas y la presencia de poros residuales. Mediante análisis de EDX realizado en las imágenes SEM se ha obtenido la composición elemental de las fases. Las zonas con contraste intermedio de la figura 5.2.2 mostraron un alto contenido en Y y O a parte de W, mientras que las zonas de gris claro corresponde a W puro. El resultado de los espectros EDX se muestra en la figura 5.2.4, su análisis cuantitativo de la composición promedio de la fase intergranular rica en Y es de 51 at% O, 21 at% W y 18 at% Y, correspondiente a óxidos de W-Y-O. Como se observa, en las regiones donde se produce la intersección de partículas de W, se produce el crecimiento de óxidos de W-Y-O debido a la segregación del O y Y inicial. Estas fases rellenan y sellan la porosidad remanente del material. En algunos casos, no consiguen rellenar completamente el poro como muestra la Figura 5.2.2.c)5. A partir de técnicas metalográficas en imágenes de grandes aumentos como la Figura 5.2.2.a) se ha determinado que la fracción en volumen de los óxidos segregados se encuentra en torno al ~4 % en volumen.



A partir de imágenes SEM en el límite de resolución del microscopio utilizado, se ha podido determinar que el tamaño característico de grano de la fase de óxidos de W es de $0,62\ \mu\text{m}$.

El crecimiento de los óxidos explica la mayor densificación medida por técnicas metalográficas $\sim 97\%$ respecto a la obtenida por picnometría aplicando la ecuación 5.1.1 del 90% . El crecimiento de la nueva fase W-O-Y produce un cierre de la porosidad y un aumento de la densificación, a la vez que disminuye la densidad total del material al ser la densidad de la nueva fase muy inferior a la del W.

La porosidad remanente se encuentra en los puntos de interacción de múltiples partículas de W y su tamaño se encuentra en torno a la micra, aunque su morfología es muy diversa.

El tamaño medio de los granos se obtuvo a partir de muestras atacadas mediante técnicas metalográficas. La figura 5.2.3 muestra la distribución de tamaños obtenidas sobre la muestra atacadas con el reactivo Murakami. El valor del tamaño medio al 50% de la distribución es de $5,2 \pm 0,4\ \mu\text{m}$.

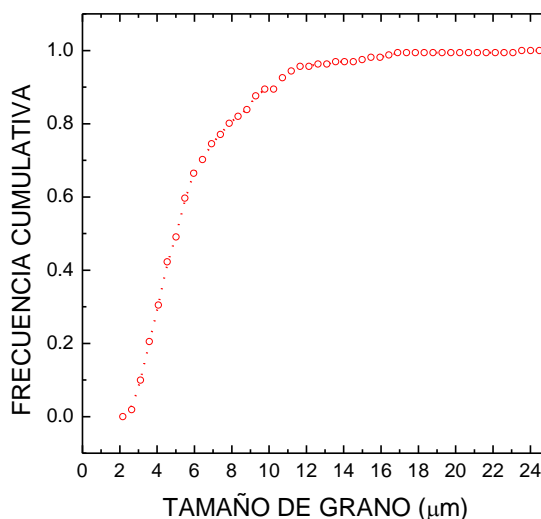


Figura 5.2.3: Distribución acumulativa del tamaño de grano obtenida mediante metalografía.

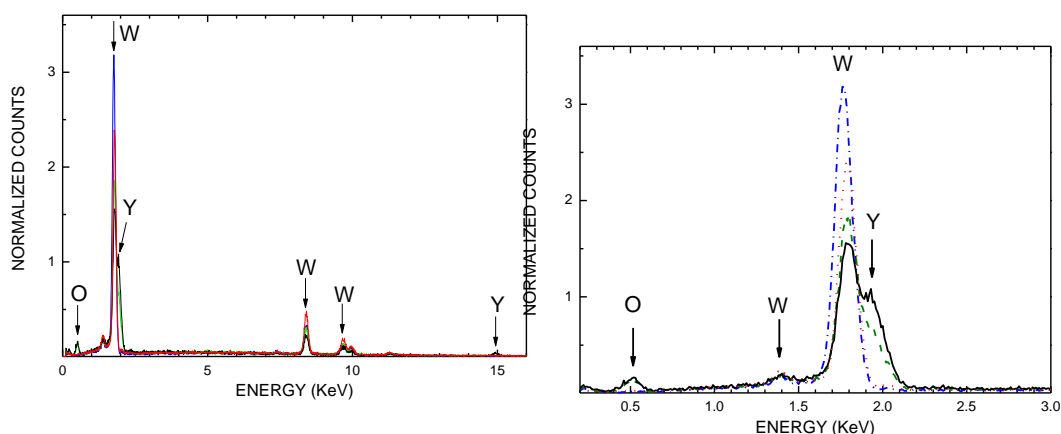


Figura 5.2.4- Espectros EDX correspondientes a las áreas marcadas de la figura 5.2.2. Se detecta la presencia de O e Y en las áreas 1-5 marcadas en la figura 5.2.2, mientras que en el resto de áreas (6-7) no se encuentran presentes.

Como se observa en la figura 5.2.3, el material obtenido es altamente compacto con un tamaño medio de grano del orden de $5.2 \pm 0.3 \mu\text{m}$. Los poros aparecen principalmente en los puntos triples o cuádruples de unión de los granos de W. Aunque los de granos de pequeño tamaño presentan la mayor frecuencia en la distribución de tamaños de grano, las partículas grandes de W presentan algunos granos de gran tamaño, siendo el tamaño característico de estos granos en estas partículas en torno a $15 \mu\text{m}$, ver figura 5.2.5.

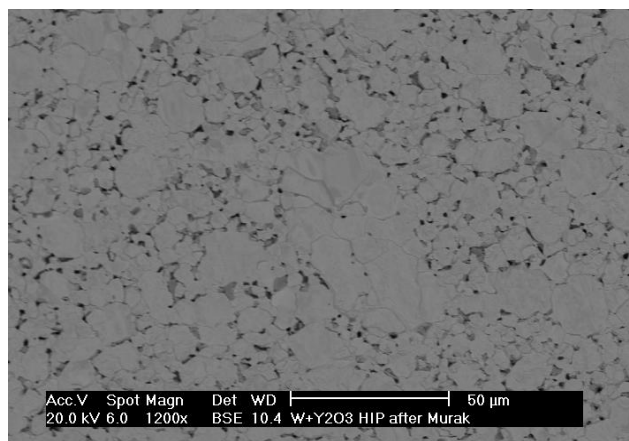


Figura 5.2.5: Imagen SEM postrando una partícula grande de W (línea punteada). El tamaño característico de grano en estas partículas es mayor al del resto del material.

Los análisis de EDX no mostraron la presencia de partículas de itria en el material, dado que su fracción en volumen está por debajo del límite de detección de la técnica.



5.3 Propiedades mecánicas y tribológicas.

a. Propiedades mecánicas

Para calcular los valores de dureza Vickers se utilizó un microdurómetro Digital Microhardness Tester HVS-1000 con una punta tipo Vickers. Se aplicó una carga de 2,94N durante 20 segundos, realizando 10 medidas separadas un mínimo de cuatro veces el tamaño de las indentaciones (ver figura 5.3.1). La longitud de las diagonales se midió en un microscopio óptico. El valor de la microdureza fue calculado mediante la ecuación:

$$HV(MPa) = 2 \cdot P \cdot \frac{\sin \alpha / 2}{d^2} = 1.8544 \frac{P}{d_1 \cdot d_2} \quad (\text{Ec. 5.3.1})$$

donde d_1 y d_2 son las diagonales expresadas en mm, y P es la carga en N.

La figura 5.3.1 muestra el detalle de una indentación. No se observaron la aparición de grietas en los vértices de las indentaciones, siendo la forma de todas ellas muy regular. La tabla 5.3.1 muestra el resultado de las medidas realizadas, junto con el valor de la microdureza Vickers obtenido para cada indentación.

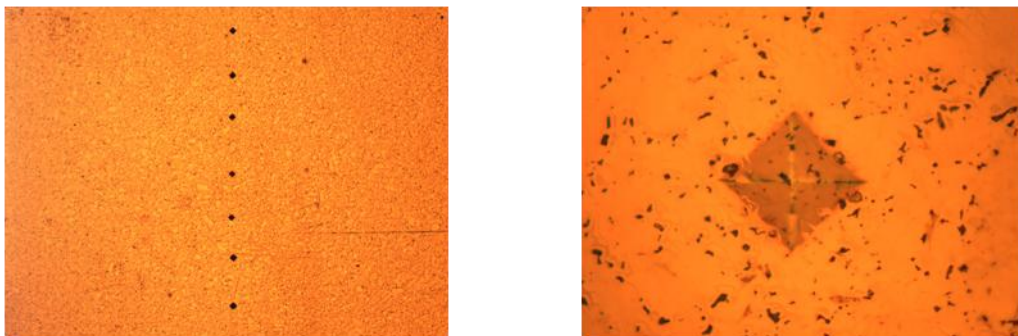


Figura 5.3.1: Fotografías de las vistas de las huellas del microdurometro. La longitud de las diagonales se midieron con un microscopio óptico.



| d1 | d2 | HV |
|-------------------|-------------------|-------|
| (μm) | (μm) | (Gpa) |
| 46,99 | 46,47 | 2,50 |
| 46,6 | 45,95 | 2,55 |
| 41,41 | 41,17 | 3,20 |
| 43,85 | 45,31 | 2,74 |
| 45,15 | 44,97 | 2,68 |
| 44,41 | 44,94 | 2,73 |
| 41,52 | 40,65 | 3,23 |
| 43,08 | 44,11 | 2,87 |
| 47,04 | 45,83 | 2,53 |
| 46,71 | 47,36 | 2,46 |

Tabla 5.3.1: Muestra el resultado de las medidas realizadas, junto con el valor de la microdureza Vickers obtenido para cada indentación.

El valor medio de la dureza Vickers es tras el HIP es de:

$$\text{HV}=(2,7 \pm 0,3) \text{ GPa}$$

Tras el tratamiento térmico a 1700°C se repitieron las medidas de microindentación siguiendo el mismo procedimiento. La figura 5.3.2 muestra la indentaciones y el detalle de una huella. No se observó la formación de grietas en ninguna de las indentaciones. El valor de la microdureza para cada indentación se muestra en la tabla 5.3.2.

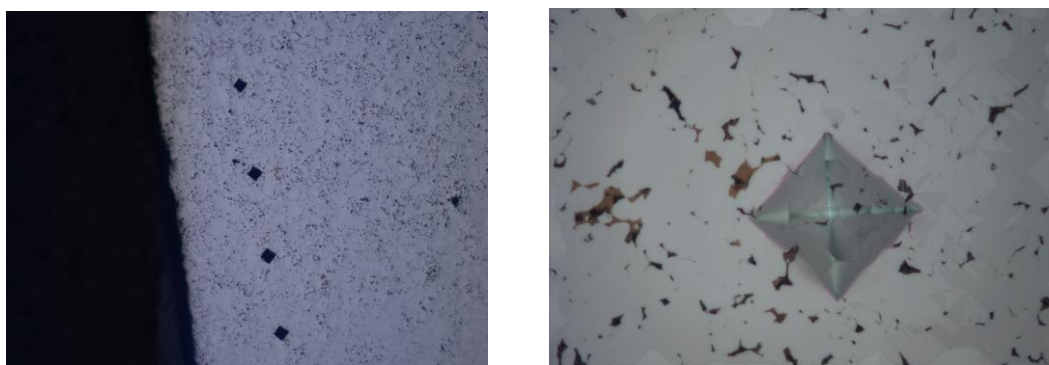


Figura 5.3.2: Fotografías de las vistas de las huellas del microdurometro tras el tratamiento térmico.



| d1 | d2 | HV |
|-------------------|-------------------|-------|
| (μm) | (μm) | (Gpa) |
| 45,39 | 44,78 | 2,68 |
| 45,09 | 45,06 | 2,68 |
| 45,66 | 46,01 | 2,59 |
| 50,48 | 50,58 | 2,13 |
| 48,33 | 48,73 | 2,31 |
| 43,43 | 43,67 | 2,87 |
| 46,08 | 45,39 | 2,61 |
| 46,7 | 46,38 | 2,52 |

Tabla 5.3.2: Resultado de las medidas de microdureza tras el tratamiento térmico a 1700°C

El valor medio de la microdureza Vickers tras el tratamiento térmico a partir de los datos obtenidos en la tabla 5.3.2 es:

$$\text{HV}=(2,5 \pm 0,3) \text{ G Pa}$$

La tabla 5.3.3 recoge los valores obtenidos junto con los medidos para W policristalino, W obtenido por pulvimetalurgia y W-1La₂O₃; los dos últimos obtenidos por la misma vía e iguales temperaturas de sinterizado que el W-0,5Y₂O₃.

Como era de esperar, la presencia de porosidad remanente en el W obtenido por vía pulvimetalúrgica disminuye la microdureza del material respecto al W policristalino.

| HV | W | W(PM) | W-0,5Y ₂ O ₃ | W-1La ₂ O ₃ |
|-----------------------|---------------|---------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | (GPa) | (GPa) | (GPa) | (GPa) |
| Sin tt | (3,430± 0,02) | (2,9 ± 0,2) | (2,7 ± 0,3) | (1,43 ± 0,07) |
| Tratamiento 1700°C | --- | (2,85 ± 0,08) | (2,5 ± 0,3) | --- |

Tabla 5.3.3: Microdureza Vickers para W policristalino comercial, W(PM) pulvimetalúrgico, W-1La₂O₃ y W-0,5Y₂O₃, los tres últimos obtenidos mediante la misma ruta y temperaturas de sinterizado.



Los resultados de la tabla 5.3.3 muestran que la adición de un óxido produce una reducción en la dureza del material. El tratamiento térmico a 1700 °C, no produjo un cambio apreciable en la dureza del material, como se observa en la figura 5.3.3 y en la tabla 5.3.3. La pequeña reducción en el valor de la microdureza tras el tratamiento térmico cae dentro de los límites de la incertidumbre de la medida.

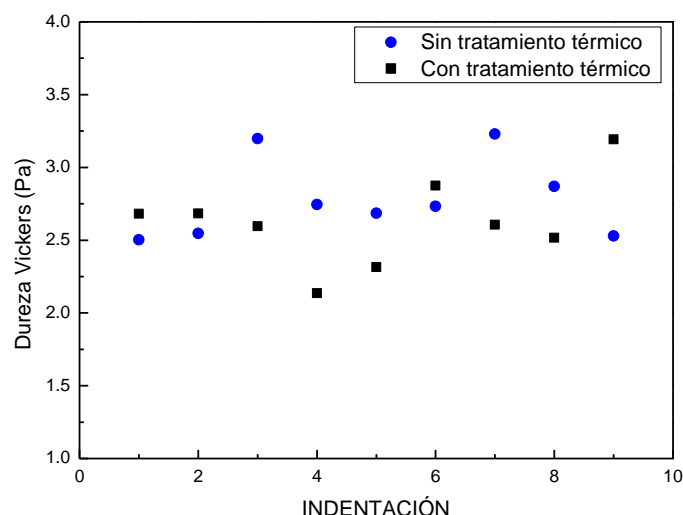


Figura 5.3.3: Valores medios de la dureza para con tratamiento y sin tratamiento térmico a 1700°C. No se observa una variación apreciable en la dureza.

b. Módulos de Young y Poisson.

| | W | W-0,5Y ₂ O ₃ | W-1La ₂ O ₃ |
|-------------------------|-------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | (GPa) | (GPa) | (GPa) |
| Módulo de Young | 411 | 338,5 ± 0,3 | 272 |
| Módulo de Cizalla | 161 | 137,7 ± 1,1 | 133 |
| Coefficiente de Poisson | 0,28 | 0,23± 0,01 | 0,23 |

Tabla 5.3.4: Módulo de Young, de cizalla y coeficiente de Poisson medidos para W-0,5Y₂O₃ mediante la técnica de resonancia. Se incluyen los valores encontrados en la literatura para W policristalino comercial y W-1La₂O₃ obtenido mediante la misma ruta y temperaturas de sinterizado.



Para la medida de las propiedades elásticas del material se preparó un paralelepípedo de dimensiones 46×24×3,2 mm de W-0,5Y₂O₃ y se midieron los modos de resonancia correspondientes al estado fundamental y primer excitado. El resultado obtenido para el módulo de Young, módulo de Cizalla y Coeficiente de Poisson se recogen en la tabla 5.3.4.

La tabla 5.3.4 muestra una disminución del módulo de Young, de Cizalla y de Poisson de más del 20% respecto del que posee el W policristalino denso. Este resultado es consistente con la disminución observada de la microdureza respecto del W policristalino. Así mismo, se puede comprobar que esta disminución es común a las aleaciones de W con una fase de óxidos dispersa.

Como se puede observar en los resultados de la tabla 5.3.4 se cumple la relación que presentan los materiales isótropos:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (\text{Ec. 5.3.2})$$

siendo E el módulo de Young, G el módulo de Cizalla y ν el coeficiente de Poisson.

c. Pin On Disc.

Se han medio los coeficientes de desgaste y fricción para el material tras el HIP, y tras un tratamiento en atmósfera de argón a 1500 °C durante 30 min, mediante la técnica de Pin-On-Disc. Los ensayos se realizaron en láminas rectangulares de la aleación con un espesor de unos 3 mm, pulidas hasta usar un grano de pasta de diamante de 3 μm . Los parámetros para la realización del ensayo han sido una carga de 3 N y un radio de giro de 3 mm. La bola de contactado elegida fue alúmina. En cada surco la bola de alúmina (Al₂O₃) recorrió aproximadamente 5300 vueltas, lo que equivale a una distancia lineal de 100 metros con una velocidad de rotación de 375 rpm. Se estableció el fin del ensayo al realizar dicho recorrido. En todo momento se monitorizo la temperatura y humedad ambiente, manteniéndose a 22°C, y un 22%, respectivamente.

En cada muestra se realizaron tres ensayos, tal y como muestra la figura 5.3.4. La posición de los ensayos se eligió para que no se interfieran entre sí.

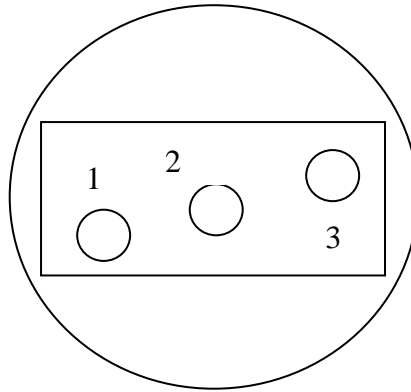


Figura 5.3.4: Esquema de cada uno de los ensayos Pin-on-Disc realizados en la muestra tras el sinterizado por HIP. En cada surco la bola de alúmina (Al_2O_3) recorrió aproximadamente 5300 vueltas, lo que equivale a una distancia lineal de 100 metros con una velocidad de rotación de 375 rpm.

Una vez realizados los surcos se calcularon el volumen erosionado y el coeficiente de desgaste. Para determinar las dimensiones de la huella se utilizó un microscopio óptico, asumiendo que el perfil de desgaste era de sección semi-circular.

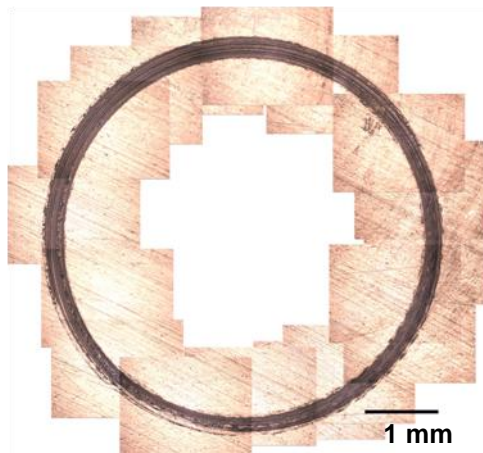


Figura 5.3.5: Huella de fricción tras el ensayo de Pin-on-disc en la muestra sinterizada por HIP. Para determinar sus dimensiones se utilizó un microscopio óptico.



Para calcular el volumen erosionado usamos la expresión:

$$V(mm^3) = \frac{\pi \cdot r_{tray} \cdot (w_{surco})^3}{6 \cdot r_{esfera}} \quad (Ec. 5.3.3)$$

Según establece la norma G99-95^a, siendo w_{surco} la anchura del surco, r_{tray} el radio del surco en su centro y r_{esfera} el radio de la bola de alúmina usada para el ensayo. Las magnitudes con error en esta expresión son w_{surco} , r_{tray} y r_{esfera} . Tomamos la medida del radio de la esfera dada por el fabricante. Así el error del volumen sin tener en cuenta el error de la esfera se calcula según la siguiente expresión:

$$\Delta V(mm^3) = \frac{\pi}{6 \cdot r_{esfera}} ((w_{surco})^3 \cdot \Delta r_{tray} + 3 \cdot r_{tray} (w_{surco})^2 \cdot \Delta w_{surco}) \quad (Ec.5.3.4)$$

Δr_{tray} tiene un valor de 0.005 mm, que es la precisión del micrómetro con el que se ajusta el radio de la trayectoria en el *pin on disk*.

Para calcular el volumen total erosionado hemos aplicado la ecuación 5.3.3, a 5 secciones de la huella medidas mediante microscopía óptica. Los valores obtenidos junto con el error se resumen en la tabla 5.3.5 para la huella 1 indicada en la figura 5.3.4.

| w (μm) | Δw(μm) |
|--------|--------|
| 170 | 4 |
| 209 | 2 |
| 159 | 5 |
| 201 | 7 |
| 134 | 13 |

Tabla 5.3.5: Los valores junto con su error de la anchura del surco de la muestra, medidas en las huellas del PoD mediante microscopía óptica.



Se tomó como valor experimental el valor medio:

$$\bar{w} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N w_i \quad N=5 \quad (\text{Ec. 5.3.5})$$

El error α del promedio se calcula de la siguiente manera:

$$\alpha^2 = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \cdot (\Delta x_i)^2 \quad (\text{Ec. 5.3.6})$$

Considerando que $f(x) = \bar{w} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N w_i$ tenemos que:

$$\alpha^2 = \frac{1}{N} \sum (\Delta x_i)^2 \quad (\text{Ec. 5.3.7})$$

El resultado para la huella número 1 es una anchura media:

$$w = (175 \pm 3) \mu\text{m}$$

A partir de este valor el volumen erosionado aplicando las expresiones (5.3.3) y (5.3.4):

| $V (\times 10^{-3} \text{mm}^3)$ | $\Delta V (\text{mm}^3)$ |
|----------------------------------|--------------------------|
| 5.2 | 0.4 |
| 9.6 | 0.3 |
| 4.2 | 0.4 |
| 8.6 | 0.9 |
| 2.6 | 0.7 |

Tabla 5.3.6: Cálculo del volumen total erosionado y su error, calculado a partir de las ecuaciones (5.3.3) y (5.3.4).

El valor medio para el volumen erosionado y su error (usando la ecuación (5.3.7)) será entonces:

$$V = (6.0 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ mm}^3$$



Por último, calculamos el valor del coeficiente de desgaste:

$$K = \frac{V}{F \cdot s} \quad (\text{Ec. 5.3.8})$$

V=Volumen erosionado.

F=Carga aplicada (3N).

s=Distancia recorrida ($N_{\text{vueltas}} \cdot 2\pi \cdot r_{\text{tray}}$) = 100m; $N_{\text{vueltas}}=5305$; $r_{\text{tray}} = 3\text{mm}$.

El error del coeficiente de desgaste:

$$\Delta K = \frac{\Delta V}{F \cdot s} + \frac{V \cdot \Delta s}{F \cdot s^2} = \frac{\Delta V}{F \cdot s} + \frac{V \cdot \Delta r_{\text{tray}}}{F \cdot 2\pi N_{\text{vueltas}} \cdot r_{\text{tray}}^2} \quad (\text{Ec. 5.3.9})$$

Los valores que obtenemos en este caso:

El valor medio para el coeficiente de desgaste y su error es para la huella 1 es:

$$K = (2.01 \pm 0.09) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$$

La tabla 5.3.7 muestra el resumen de los resultados para cada uno de los tres ensayos:

| Ensayo | Wsurco (μm) | Volumen erosionado V ($\times 10^{-3} \text{ mm}$) | Coeficiente de desgaste K*10-5 ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) | Coeficiente de rozamiento |
|-----------|--------------------------|---|---|---------------------------|
| W+Y2O3 s1 | 175 \pm 3 | 6,03 \pm 0,3 | 2,01 \pm 0,10 | 0,51 \pm 0,02 |
| W+Y2O3 s2 | 206 \pm 2 | 9,5 \pm 0,3 | 3,20 \pm 0,10 | 0,45 \pm 0,03 |
| W+Y2O3 s3 | 182 \pm 3 | 6,5 \pm 0,4 | 2,2 \pm 0,12 | 0,47 \pm 0,02 |

Tabla 5.3.7: Resumen de resultados de las 3 huellas de los ensayos de desgaste para el material sinterizado mediante HIP.

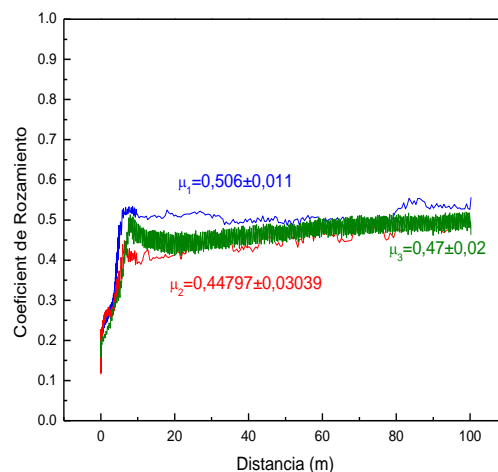


Figura 5.3.6: Coeficiente de rozamiento frente a distancia para el W-0,5Y₂O₃ tras el sinterizado por HIP. Se observa un pequeño aumento y un posterior descenso de μ hasta que se alcanza un valor constante.

La figura 5.3.6 muestra el coeficiente de rozamiento del W-0,5Y₂O₃ tras el sinterizado por HIP para cada una de los ensayos. Tras un pequeño aumento y posterior descenso del coeficiente de rozamiento debido a efectos de la superficie del material, el valor se mantiene constante en torno a:

$$\mu = (0.46 \pm 0.2)$$

Se ha eliminado el resultado del ensayo 1 al mostrar la huella defectos por el contacto de la bola de alúmina con la superficie (tal y como muestra la figura 5.3.5).

En la muestra sometida al recocido a 1500 °C en atmósfera de argón se realizamos tres ensayos de desgaste siguiendo la metodología ya descrita. La tabla 5.3.8 muestra el coeficiente de rozamiento obtenido.

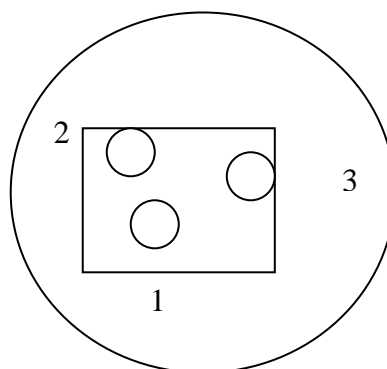


Figura 5.3.7: Muestra con surcos tras recocido a 1500 °C del el W-0,5Y₂O₃ tras el sinterizado por HIP



El procedimiento para el cálculo del volumen erosionado y del coeficiente de desgaste es exactamente igual al anterior, los resultados obtenidos son los siguientes:

| Tratamiento | Wsurco (μm) | Volumen erosionado $V (\times 10^{-3} \text{ mm}^3)$ | Coeficiente de desgaste $K \times 10^{-5}$ ($\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$) | Coeficiente de rozamiento |
|-------------|--------------------------|---|--|---------------------------|
| HIP | 196 ± 12 | 7.3 ± 0.6 | 2.5 ± 0.2 | 0.47 ± 0.05 |
| 1500 °C | 184 ± 2 | 6.52 ± 0.15 | 2.17 ± 0.05 | 0.53 ± 0.04 |
| 1700 °C | 166 ± 6 | 4.00 ± 0.05 | 1.335 ± 0.018 | 0.617 ± 0.022 |

Tabla 5.3.8: Resumen de los parámetros de desgaste y rozamiento para el W-0,5Y₂O₃ tras el sinterizado y tratamientos térmicos a 1500 °C y 1700 °C. Los valores para el tratamiento a 1700 °C han sido recogidos de la literatura para ensayos realizados sobre el mismo material.

La figura 5.3.8 muestra el coeficiente de rozamiento del W-0,5Y₂O₃ tras el tratamiento térmico a 1500°C durante 30 min. para cada una de los ensayos.

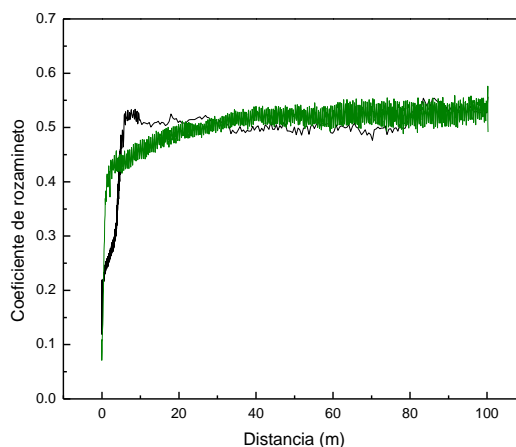


Figura 5.3.8: Muestra con surcos tras recocido a 1500 °C durante 30 min.



Como se muestra en la tabla 5.3.8, los tratamientos térmicos producen un aumento del coeficiente de rozamiento, y una disminución del coeficiente de desgaste K y del volumen erosionado. Este aumento a la resistencia de erosión por fricción posiblemente se deba a la formación de óxidos complejos de W-Y-O que aumentan a resistencia del material a la fricción.

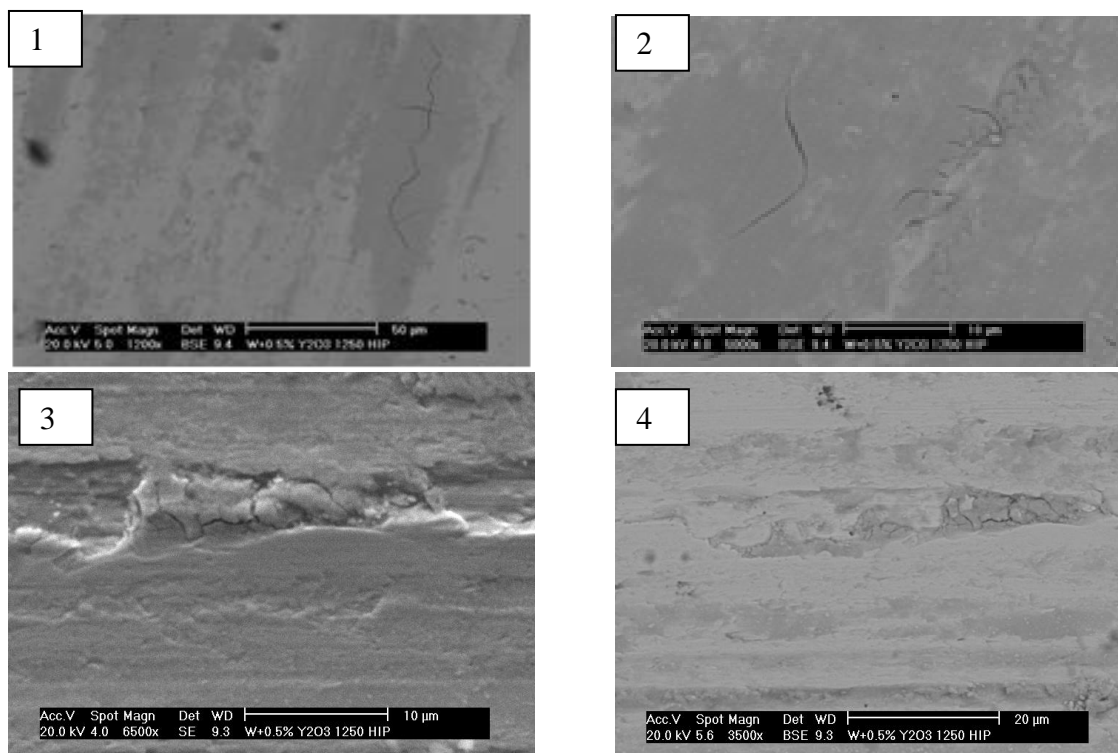


Figura 5.3.9: Micrografías SEM de la huella de desgaste en W-0,5Y₂O₃ tras sinterizado en HIP. (1) y (2) muestran la presencia de grietas producidas durante el ensaño de Pin on disc. En las micrografías (3) y (4) muestra la formación de grietas y posible fractura frágil del material en las regiones donde se forman los óxidos complejos de W-Y-O.

La figura 5.3.9 muestra las micrografías SEM de las huellas de desgaste en W- tras el sinterizado. Se observaron la formación de grietas debido a la fractura del material. Estas fracturas parecen iniciarse y producirse principalmente en las regiones donde se forman los óxidos complejos de W-Y-O.



6. Resultado y conclusiones.

1.- Se ha producido mediante HIP una aleación de W reforzado por una dispersión de 0,5 wt % de Y_2O_3 . La porosidad residual del material producido es equivalente al del W pulvimetalúrgico producido industrialmente.

2.- La adición de una dispersión nanométrica Y_2O_3 da lugar durante el HIP y posterior tratamiento térmico a 1700 °C a la formación de una fase de óxidos complejos de W-Y-O que crece en la intersección de las partículas de W sellando parte de la porosidad residual.

3.- La dispersión de óxidos produce una disminución de la dureza, el módulo de Young, el módulo de cizalla de entorno al 20%.

4.- El material producido cumple la relación existente entre el módulo de Young, módulo de cizalla y coeficiente de Poisson en los materiales isótropos.

5.- Los tratamientos térmicos a alta temperatura tras el sinterizado aumentan la resistencia al desgaste por fricción, posiblemente debido a la formación de óxidos complejos de W-Y-O.



7. Trabajo futuro.

- 1.- Determinar mediante microscopía de transmisión de electrones (TEM) la microestructura del material y la existencia de una fase nanométrica dispersa de partículas de Y_2O_3
- 2.- Realizar ensayos de tracción en función de la temperatura del material, para estudiar su comportamiento mecánico.
- 3.- Determinar la temperatura de transición dúctil frágil del material.
- 4.- Determinar la temperatura de recristalización.
- 5.- Estudiar la temperatura y mecanismos de formación de los óxidos complejos W-Y-O.
- 6.- Estudiar la resistencia a la oxidación de estos materiales debido a la presencia de Y_2O_3
- 7.- Producir W reforzado por un 1 wt % de Y_2O_3 recristalización estudiando el efecto de aumentar el contenido de fase de refuerzo en la microestructura y propiedades termomecánicas del material.
- 8.- El material producido cumple la relación existente entre el módulo de Young, módulo de cizalla y coeficiente de Poisson en los materiales isótropos.



-
- ^I William F. Smith: *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Ed McGrawHill
- ^{II} Zbigniew D. Jastrzebski, Lafayette College: *The Nature and Properties of Engineering Materials*. Ed WILEY&SONS
- ^{III} George F. Vander Voort: *Metallography. Principles and Practice*. Ed ASM INTERNATIONAL.
- ^{IV} J.B. Russel, A. Larena: *Química*. Ed McGrawHill
- ^V <http://www.materials.org.uk/>
- ^{VI} Cory A. Smith, DWA Aluminum Composites: *Discontinuous Reinforcements for Metal-Matrix Composites*
- ^{VII} R.W. Hertzberg: *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*. 3rd ed., John Wiley& Sons
- ^{VIII} M. A. Monge, M. A. Auger, T. Leguey, Y. Ortega, L. Bolzoni, E. Gordo and R. Pareja, 13th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, 10 – 14 December 2007, Niza, France.
<https://intellagence.eu.com/bin/pdftoc?dir=icfrm2007&ref=ICFRM2007/362&pwd=HGWARF>
- ^{IX} B.D Cullity: *Elements X-Ray Diffraction*. Addison Wesley. Ed Massachusetts, 1978.
- ^X D. William y Jr. Callister: *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Ed. Reverte.